

I. *Ueber das Verhalten der aus Kieselsäure bestehenden Mineralien gegen Kalilauge;*
von C. Rammelsberg.

Im Jahre 1833 erschien von Fuchs in München eine inhaltreiche Arbeit »über den Opal und den Zustand der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) fester Körper«¹⁾. Es wurde in derselben auf einen Gegensatz in der inneren und äußeren Beschaffenheit der Masse eines festen Körpers hingewiesen, welchen man früher nicht beachtet hatte; denn während ein *krystallisirter* Körper sich ebensowohl durch eine äußere bestimmte, ihm wesentliche und eigenthümliche geometrische Form (Krystallform), als auch durch eine innere bestimmte und von jener abhängige Structur charakterisirt, und seine Eigenthümlichkeit auch dann noch bewahrt, wenn die Umstände bei seiner Bildung die vollkommene Entwicklung der äußeren Form nicht erlaubten, so lehrte Fuchs, daß es auch einen Zustand der Masse fester Körper gebe, welcher durch das Fehlen jeder bestimmten äußeren und inneren Form (Structur) bezeichnet sey, und diesen Zustand nannte er den *amorphen*.

Der hochverdiente Chemiker und Mineralog zeigte, daß eine und dieselbe chemische Substanz, einfach oder zusammengesetzt, fähig sey, in dem einen wie dem anderen Zustande zu erscheinen; er bewies dies an der Kieselsäure, und stellte der krystallisirten Kieselsäure oder dem Quarz die amorphe Säure oder den Opal gegenüber. Am Glase, am Schwefel, der arsenigen Säure, und später²⁾ am Schwe-

1) Schweigg. Journ. Bd. 67, S. 418.

2) Pogg. Ann. Bd. 31, S. 577.

Poggendorffs Annal. Bd. CXII.

felantimon und Schwefelquecksilber wurden beide Zustände, so wie der Uebergang des Körpers aus dem einen in den anderen erläutert.

Es bedarf hier keiner weiteren Ausführung dieses Gegenstandes. Mit der Erkenntniß des Amorphismus war es aber nothwendig geworden, die sogenannten *dichten* Massen genauer zu prüfen, in welchen namentlich manche Mineralien vorzukommen pflegen. Wenn, wie so häufig, ja gewöhnlich, die Bildung zahlreicher Krystalle eines Körpers auf beschränktem Raum erfolgt, wenn Krystallaggregate entstehen, so wird die vollkommene Ausbildung der äußeren Form unmöglich, es entstehen die *krystallinischen* Massen, in welchen die einzelnen Krystalle, je nachdem es der Raum ihnen erlaubte, entweder symmetrisch, oder überwiegend in einer Richtung vergrößert erscheinen, und so die körnige, stängliche (nadelförmige, faserige) und blättrige (tafelartige, schuppige) Textur oder Zusammensetzung hervorbringen. Wenn aber die einzelnen Krystalle sich nicht mehr erkennen lassen, so wird die Masse *dicht*, *texturlos*. Solche dichte Massen müssen nun wohl unterschieden werden von amorphen Massen, und dazu können allein optische und chemische Hülfsmittel so wie das spec. Gew. dienen, denn es bleibt doch stets unsicher, in solchen Fällen aus dem glatten muschligen Bruch, dem stärkeren Glanz der Bruchflächen und dem Durchscheinenden der Masse den Schlufs zu ziehen, sie sey *amorph*, nicht aber *dicht*, d. h. *kryptokrystallinisch*.

Bei der ungemeinen Verbreitung der Kieselsäure in der Natur läßt sich begreifen, daß dichte Massen von ihr sehr häufig seyn werden. Dahin gehören vor allen *Hornstein*, *Kieselschiefer*, *Chalcedon* und *Feuerstein*, von denen insbesondere die beiden letzten nicht selten Aehnlichkeit mit Opal haben, was Bruch und äußerer Ansehen betrifft. Schon Fuchs hat ihnen aus diesem Grunde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und ist zu dem Schlufs gelangt, daß *Chalcedon* und *Feuerstein*, in den meisten Fällen wenigstens, *Gemenge von Quarz und Opal seyen*, und daß man die dichten Abänderungen des Quarzes zu unterschei-

den habe in opalfreie (Hornstein, Kieselschiefer, Kascholong) und opalhaltige (Chalcedon, Feuerstein).

Fuchs zog diesen Schlufs aus einigen, und man mufs sagen, wenigen chemischen Versuchen, nämlich aus dem Verhalten jener Mineralien gegen Kalilauge. Er hatte sich überzeugt, dafs gepulverter Quarz sich durch Kochen mit Kalilauge nur wenig auflöst, dafs aber Opal, selbst in Stücken, in der Lauge leicht auflöslich ist. Es war dadurch ein Mittel gegeben, zu erkennen, ob gewisse dichte Kieselsäuremassen aus Quarz, aus Opal oder aus einem Gemenge beider bestehen, in letzterem Falle selbst die relativen Mengen wenigstens annähernd zu bestimmen.

Chalcedon in Gestalt einer geschliffenen Platte verlor, nachdem er ein Jahr lang in mäfsig concentrirter Kalilauge gelegen, 39 Proc. an Gewicht, war bis auf einige zarte Streifen weifs und undurchsichtig geworden, und die aufgelöste Kieselsäure entsprach dem Gewichtsverlust des Minerals. Fein gepulverter Chalcedon gab an kochende Kalilauge eine bedeutende Menge Kieselsäure ab; aus einem sächsischen Chalcedon wurden in dieser Art in einer halben Stunde 8,9 Proc. aufgelöst.

Feuerstein in dünnen Splittern, zehn Minuten der Wirkung von kochender Kalilauge ausgesetzt, wurde ebenfalls weifs und undurchsichtig, hatte aber nur 1,7 Proc. verloren. Feines Pulver, eine halbe Stunde mit verdünnter Lauge gekocht, trat an diese 7,5 Proc. Kieselsäure ab.

Fuchs wies darauf hin, dafs das spec. Gewicht des Chalcedons und Feuersteins gleichfalls das Vorhandenseyn von Opalmasse in ihnen beweise, denn es sey immer geringer als das des Quarzes.

Später hat Bischof gefunden ¹⁾, dafs Chalcedon von Idar, der von Quarz sorgfältig befreit war, als mäfsig feines Pulver eine halbe Stunde mit verdünnter Kalilauge gekocht, 1,98 Proc. Kieselsäure abgab.

An und für sich ist es nicht unwahrscheinlich, dafs dichte Massen vorkommen können, welche aus Quarz und Opal

1) Lehrb. d. Geol II, 1244.

bestehen, obwohl wir ganz und gar nicht die Umstände kennen, welche die Bildung der krystallisirten und der amorphen Kieselsäure veranlaßt haben. Aber beweisend sind die wenigen Versuche nicht, aus welchen man auf die Existenz solcher Gemenge geschlossen hat. Denn wir wissen, daß ein krystallisirter Körper merkliche Unterschiede in seinem Verhalten gegen Reagentien zeigt, je nachdem er in größeren Krystallen, oder als Pulver angewandt wird, wobei er dem Angriff eine größere Oberfläche darbietet. Deshalb wird das Auflösen und Aufschließen eines Körpers durch feines Pulvern so sehr beschleunigt. Eine dichte Masse, welche ein Aggregat von äußerst kleinen und deshalb nicht mehr erkennbaren Krystallen ist, könnte sich wohl ähnlich dem künstlich zerkleinerten Krystall verhalten, d. h. leichter auflösen, und es ist dieß ja eine schon oft ausgesprochene Ansicht.

H. Rose in seiner wichtigen Abhandlung über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure ¹⁾ sagt, daß dem Verhalten des krystallisirten Zuckers entsprechend auch das des Quarzes sey, der im dichten Zustande von Lösungsmitteln leichter angegriffen wurde als im deutlich krystallisirten. Er ist der Ansicht, *Chalcedon und Feuerstein seyen dichter Quarz*; sie haben dasselbe spec. Gewicht, dieselbe Härte, dasselbe optische Verhalten wie der Quarz. Wie man sieht, steht diese Annahme im Widerspruch mit der von Fuchs, welcher beide Mineralien für Gemenge von Quarz und Opal erklärt. Es tritt dieß ganz klar hervor in H. Rose's Angabe, fein gepulverter Quarz verhalte sich gegen alkalische Laugen ganz gleich dem feingepulverten Feuerstein ²⁾.

Nur geringe Mengen von amorpher Kieselsäure sind nach H. Rose in der dichten Kieselsäure enthalten, wie namentlich im Feuerstein, in welchem Ehrenberg aus amorpher Kieselsäure bestehende Infusorienreste nachgewiesen hat.

Es ist hier, nach meiner Ansicht, ein Punkt nicht zu

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 1.

2) S. die weiterhin mitgetheilten Versuche.

übersehen, auf den man bisher vielleicht nicht hinreichend geachtet hat. Die Selbstständigkeit und Eigenthümlichkeit eines Körpers ergibt sich leicht, wenn er in Krystallen vorkommt. Auch krystallinische Aggregate, so lange sie erkennbar sind, lassen keinen Zweifel übrig. Eine dichte Masse aber kann ein Gemenge seyn, worin der eine oder andere Gemengtheil überwiegt. Nur das chemische Verhalten kann da entscheiden, und wenn das Gemenge möglicherweise aus derselben chemischen Substanz in mehreren verschiedenen Zuständen besteht, wie im vorliegenden Fall, so muß man zu vergleichenden Versuchen über das Verhalten solcher Massen zu Reagentien seine Zuflucht nehmen. Niemand wird behaupten wollen, daß die Bezeichnung dichter Kieselsäuremassen als Hornstein, Chalcedon, Feuerstein eine scharfe sey. Kein Kennzeichen dieser Mineralien ist so präcis, um ihren Begriff festzustellen. Ist alles, was man Chalcedon nennt, von gleicher Beschaffenheit? Giebt es Chalcedon, der nur dichter Quarz, und giebt es solchen, der ein Gemenge von jenem und von Opal ist? Und vom Feuerstein gilt das Gleiche. Wenn wirklich Gemenge beider Arten von Kieselsäure vorkommen, so hat ihre Unterscheidung an und für sich (oryktognostisch) überhaupt geringe Bedeutung, und es kann dann Chalcedon und Feuerstein geben, welche sehr wenig Opal enthalten, deshalb in ihrem Verhalten dem Quarz fast gleichkommen, während andere opalreiche sich in ihrem Verhalten von jenen merklich unterscheiden werden. Fuchs hat solche opalreiche Gemenge, die demgemäß das Ansehen des Opals haben, beschrieben. Als er einen milchweißen Opal ein halbes Jahr in Kalilauge aufbewahrt hatte, war ein lockeres Skelet übriggeblieben, welches sich wie Quarz verhielt.

Ich habe das Verhalten der Kalilauge zu einer gewissen Zahl aus Kieselsäure bestehender Massen untersucht, um die Frage zu lösen, ob es darnach möglich sey, wie Fuchs angenommen hat, die gemengte Natur des Chalcedons, Feuersteins u. s. w. zu erkennen.

Q u a r z.

Gepulverter Quarz ist nach Fuchs und H. Rose durchaus nicht unauflöslich in Kalilauge. Nach Letzterem lösten sich 0,9 Proc. in einer Kalilauge auf, welche 3,8 Proc. aus Feuerstein auszog, und die künstlich dargestellte amorphe Säure mit Leichtigkeit auflöste.

Ein derber weißer Quarz von Querbach in Schlesien wurde fein gepulvert. Ein Theil des Pulvers verlor beim Glühen 0,27 Proc. Ein anderer Theil wurde mit concentrirter Kalilauge (1 Th. Kalihydrat gegen 3 Th. Wasser) in einer Silberschale eine halbe Stunde gekocht, der ausgewaschene Rückstand nach dem Trocknen ganz gelinde geglüht und gewogen, und diese Operation noch zweimal mit Anwendung neuer Lauge wiederholt. Auf wasserfreien Quarz berechnet, betrug in diesen drei Versuchen

der Rückstand	die aufgelöste Kieselsäure
97,76 Proc.	2,24 Proc.
94,96 "	5,04 "
92,25 "	7,75 "

Es folgt hieraus, daß concentrirte Kalilauge das Pulver von derbem Quarz in gar nicht unbedeutender Menge auflöst.

Grauer Hornstein von Schneeberg verlor in zwei Versuchen:

	I.	II.
über Schwefelsäure	0,37 Proc.	0,45 Proc.
beim Glühen	1,86 "	1,90 "
im Ganzen	2,23 Proc.	2,35 Proc. 1).

Nach zweimaliger Behandlung des feinen Pulvers mit kochender Kalilauge betrug der Rückstand 87,18 und 85,0 Procent.

Achat. Ein aus vielfachen zarten Schichten von weißer und rother Farbe bestehendes rohes Exemplar, angeblich aus Sachsen. Spec. Gew. = 2,661.

	I.	II.
Verlust über Schwefelsäure	= 0,13 Proc.	0,14 Proc.
" beim Glühen	= 0,26 "	0,21 "
	0,39 "	0,35 Proc.

1) Klaproth fand nur 0,5 Proc. Wasser.

Das mäßig feine Pulver gab an Kalilauge bei einmaligem Kochen nur 2,43 Proc. ab.

Opal.

1. *Hyalith von Walsch in Böhmen.* Schon Fuchs hat gefunden, daß der Hyalith derjenige Opal sey, welcher sich am schwersten in Kalilauge auflöse, daß er dieß aber, gleich den übrigen, auch nach dem Glühen thue. Der Wassergehalt dieses Hyaliths beträgt nach Graf Schaffgotsch und nach Damour 3 Proc., nach v. Kobell 4 Proc. Der Erstgenannte hat das geglühte Mineral aus 98,96 Kieselsäure, 0,83 Eisenoxyd und 0,21 Kalk bestehend gefunden ¹⁾.

Sein Pulver verlor in meinen Versuchen über Schwefelsäure nichts, beim Glühen in zwei Versuchen 3,28 und 3,21 Proc. am Gewicht. Durch das Glühen wird der Hyalith opak, und nimmt eine Art von Farbenspiel an, eine Folge von äußerst feiner Zerklüftung der Masse, wovon man sich durch das Mikroskop überzeugen kann. Nach H. Rose bildet er im Feuer des Porcellanofens eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen.

Das spec. Gew. dieses Hyaliths ist vom Grafen Schaffgotsch = 2,16 und 2,15 gefunden; ich fand es = 2,185. Derselbe Beobachter hat bemerkt, daß der geglühte Hyalith eine scheinbare Dichtigkeit von 1,34 — 1,39 — 1,5 zeigt, die bei stärkerem Glühen aber auf 1,9 und 2,0 steigt, mithin der von 2,2 nahe kommt. H. Rose beobachtete an dem im Porcellanofen geglühten Hyalith nach dem Pulvern das spec. Gew. = 2,148, nach dem feinsten Präpariren aber das von 2,2. Die scheinbar sehr geringe Dichte des geglühten Hyaliths kann eine Folge zahlloser Klüfte und Risse in der Masse seyn, sie kann aber auch möglicherweise daher rühren, daß das geglühte Mineral Wasser anzieht, und daß man also eigentlich die Dichte eines Hydrats bestimmt ²⁾. Wenn nun auch die amorphe Kiesel-

1) Pogg. Ann. Bd 68, S. 147.

2) Vgl. die Anm. in H. Rose's Abh. S. 24.

säure als Opal einen wechselnden und oft ansehnlichen Wassergehalt zeigt, der auf das spec. Gew. von Einfluss seyn muß, und auch die künstlich bereitete pulverige amorphe Säure, wie H. Rose gezeigt hat, Wasser aufnimmt, so daß ihr spec. Gew. nur $= 2,15$ ist, nach vorgängigem starkem Glühen aber diese Fähigkeit, Wasser zu binden, in viel geringerem Grade zeigt, so hat doch schon Graf Schaffgotsch gefunden, daß ein milchweißer Opal (Kascholong) von den Färbern, der 3,5 Proc. Wasser enthält, und dessen Dichte $= 1,97$ ist, geglüht die Dichte von 1,8 besitzt, sowohl wenn er in Wasser als auch in Terpentinöl gewogen wird. Beim Hyalith habe ich dies bestätigt gefunden, denn das spec. Gew. des geglühten Minerals (als grobes Pulver) war in Wasser $= 1,475 - 1,507$, in absolutem Alkohol $= 1,465$. Es kann also diese geringe Dichte nur von der Porosität der Masse herrühren, welche so fein ist, daß die Flüssigkeit nicht eindringt, und man die Substanz zuvor, wie H. Rose es gethan hat, aufs feinste präpariren muß. Die mikroskopische Betrachtung zeigt in der That, daß das geglühte Mineral von unzähligen Rissen durchsetzt wird.

Ich habe das Verhalten dieses Hyaliths im feingepulverten Zustande gegen kochende concentrirte Kalilauge untersucht. Hier wie in allen übrigen derartigen Versuchen wurde das Pulver in eine Lauge, bereitet aus 1 Th. Kalihydrat und 3 Th. Wasser, eingetragen, und es wurde etwa 20 mal so viel Kalihydrat als Mineral angewandt. Das Ganze wurde in einer silbernen Schale eine halbe Stunde gelinde gekocht, wodurch sich, da jene bedeckt gehalten wurde, das Volum der Lauge nur auf etwa ein Drittel reducirt hatte. Sie wurde verdünnt, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet und möglichst schwach geglüht. Dann wurde die Behandlung mit gleicher Menge Lauge und innerhalb derselben Zeitdauer ein- oder mehrmale wiederholt.

Gewicht des Rückstandes:

I. Versuchsreihe.	II. Versuchsreihe.
I. 19,86 Proc.	I. 13,10 Proc.
II. 9,66 "	II. 9,77 "
III. Ebenso.	
Geglühter Hyalith.	
I. 45,9 Proc.	
II. 30,4 "	
III. 21,0 "	

Halbopal von Grochau in Schlesien. Hell gelbbraun, durchscheinend, fettglänzend. Spec. Gew. = 2,101. Verlor, nach zwei genau übereinstimmenden Versuchen, beim Glühen 6,55 Proc. Die Dichte des geglühten als grobes Pulver war = 1,878. Er hatte sein Ansehen dabei wenig verändert, war minder durchscheinend.

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge hinterließ das Pulver 7,21 Proc. Rückstand, also noch etwas weniger als der Hyalith.

Halbopal von Vallecas bei Madrid. Im Aeußern mehr an Chalcedon erinnernd, daher auch öfter als solcher bezeichnet. Von Kalkspath begleitet.

A. Bräunliche Theile. Spec. Gew. = 2,216. Verlust beim Trocknen über Schwefelsäure constant = 8,26 Proc., Verlust durch Glühen außerdem 3,49 Proc., mithin gesammter Wassergehalt = 11,75 Proc. Der geglühte Opal sieht weiß, porzellanartig aus; seine Dichte (grob Pulver), in Wasser bestimmt, war bei einer Probe, die überhaupt nur 9,17 Proc. flüchtige Theile gegeben hatte, = 2,224, in Benzol gewogen = 2,259.

Die Menge des Rückstandes bei wiederholtem Kochen des feingeriebenen Pulvers mit concentrirten Kalilaugen betrug:

I. Versuchsreihe.	II. Versuchsreihe.
I. 39,27 Proc.	I. 39,21 Proc.
	II. 29,73 "
	III. 18,47 "

Die 39,27 Proc. wurden für sich analysirt, und ergaben 25,7 Kieselsäure, 10,0 eisenhaltige Thonerde und 3,6 Magnesia. Hiernach besteht dieser Halbopal aus:

Wasser	über Schwefels. entweichend	8,26	} 11,75
	beim Glühen entw.	3,49	
Kieselsäure	in Kali aufgelöst	48,95	} 74,65
	im Rückst. geblieben	25,70	
Thonerde (Fe)		10,00	
Magnesia		3,60	
		100.	

Das Kali hat aus diesem unreinen Opal, dessen braune Farbe und abweichende Beschaffenheit wohl von dem beigemengten Thonerdesilikat herrührt, sicher auch etwas Thonerde aufgelöst, die jedoch nicht besonders bestimmt wurde.

B. *Weisse* Theile, als grobes Pulver mit Essigsäure von beigemengtem Kalkspath gereinigt, und an der Luft getrocknet.

Gewichtsverlust über Schwefelsäure nach
einigen Tagen constant = 1,78 Proc.
beim Glühen noch 2,76 „
Gesamtverlust = 4,54 Proc.

Nach einem anderen Versuche = 4,37 Proc.

Die Mengen des Rückstandes bei wiederholtem Kochen mit Kalilauge waren:

I. 53,53 Proc.

II. 22,26 „

III. 19,18 „

Bemerkenswerth ist der sehr verschiedene Wassergehalt der einzelnen Parthien eines größeren Fragments von diesem Mineral.

Kieselsinter (Geiserit) vom Geisir in Island. Von bekannter Beschaffenheit. Ich bemerke nur, daß die untersuchte Probe

über Schwefelsäure 3,41 Proc.
 beim Glühen noch 5,42 „
 im Ganzen 8,83 Proc. *)

verlor, und das Pulver sich bis auf einen Rückstand von 4,8 Proc., der wie Eisenoxyd aussieht, in Kalilauge auflöste *).

Menilith von Ménilmontant bei Paris. Eine Probe einer bräunlichgrauen matten Abänderung enthielt 51,92 kohlen-sauren Kalk, 37,06 in Kalilauge lösliche Kieselsäure, 3,69 Rückstand und 5,08 Proc. Wasser. Der Schwimmkiesel, von dem Graf Schaffgotsch eine Analyse mitgetheilt hat, enthielt nur 9 Proc. kohlen-sauren Kalk und 3,3 Wasser. Nach Quenstedt ist er das Kiesel-skelet eines Süßwasser-muscheln enthaltenden Meniliths *).

Chalcedon.

Blauer, (auf angeschliffener Fläche wellenförmig gestreifter) *Chalcedon von den Färöern.* Spec. Gew. = 2,624. Zwei Versuche ergaben

	I.	II.
Verlust über Schwefelsäure	0,20 Proc.	0,21 Proc.
„ beim Glühen	0,39 „	0,37 „
„ im Ganzen	0,59 Proc.	0,58 Proc. *).

Der Rückstand nach dreimaligem Kochen des Pulvers mit erneuerten Mengen concentrirter Kalilauge betrug 92,8 — 82,6 — 79,9 Proc.

1) 10,6 Proc. (Graf Schaffgotsch); 10,4 (Damour); 7,88 (Forchhammer).

2) Dafs die aus der Zersetzung von Trachyt durch Fumarolen abgeschiedene Kieselsäure, der Bianchetto der Solfatara, amorphe, in Kalilauge lösliche Kieselsäure sey, habe ich neuerlich gezeigt. (Zeitschrift d. d. geol. Ges. XI. 446.) Vgl. das Vorkommen auf Milo (Bischof Geol. I. 765). Die faserige Kieselsäure der Hohöfen ist in Kalilauge leicht löslich (L. Gmelin) und hat auch das spec. Gewicht der amorphen Säure (H. Rose).

3) Handb. d. Min. S. 180.

4) Ueber den Wassergehalt des Chalcedon (Bischof's Geolog. Bd. II, S. 1226.)

Der gegläthte Chalcedon, als grobes Pulver in Wasser gewogen, ergab das spec. Gew. = 2,503.

Chalcedon aus Ungarn. Stark durchscheinende, helle traubige und stalaktitische Massen, deren Inneres, trübe und weißlich, auf Klüften etwas Grünerde enthält. Kohlensaurer Kalk war nicht vorhanden. Spec. Gew. = 2,567. Der Gewichtsverlust von Theilen der äußeren durchscheinenden (A) und der inneren trüben Masse (B) war

über Schwefelsäure	0,60 Proc.	1,17 Proc.
beim Glühen	1,24 "	1,43 "
	<hr/> 1,84 Proc.	<hr/> 2,60 Proc.

Dieser Chalcedon erscheint nach dem Glühen weiß, opak, porzellanartig. Seine Dichte, in Benzol bestimmt, ergab sich bei Anwendung groben Pulvers = 1,58 (wahrscheinlich Folge seiner Zerklüftung, wie bei Opalen). Der Rückstand bei wiederholter Behandlung mit Kalilauge betrug für

	A.		B.
I.	78,66 Proc.	I.	65,00 Proc.
II.	10,61 "	II.	9,30 "
III.	8,30 "		
IV.	6,12 "		

Chrysopras aus Schlesien. A. Ein theilweise geschliffenes Stück. Das spec. Gew. = 2,623. Gewichtsverlust des groben Pulvers

	I.	II.
über Schwefelsäure	1,00 Proc.	0,94 Proc.
beim Glühen	1,08 "	1,14 "
	<hr/> 2,08 Proc.	<hr/> 2,08 Proc.

Dieser Chrysopras enthielt, einer besonderen Analyse zufolge, 97,00 Kieselsäure, 0,41 Thonerde mit etwas Eisen- und Nickeloxyd, 0,51 Kalk und Magnesia.

Einmal mit Kalilauge gekocht, löste sich das Pulver bis auf 14,4 Proc. auf.

B. Ein anderes Exemplar von möglichst homogenem Ansehen zeigte ein spec. Gew. = 2,635. Der

Verlust über Schwefelsäure war = 0,59 Proc.

„ beim Glühen „ = 1,24 „
 1,83 Proc.

Durchs Glühen wird der Chrysopras grau; die Dichte des groben Pulvers fand sich = 2,643.

Die Rückstände vom Kochen des feinen Pulvers mit Kalilauge betrug:

84,9 Proc.

I. 92,24 Proc.

II. 50,98 „

III. 49,41 „

Feuerstein.

Flintenstein, durchscheinend, hellgelbbraun gefärbt. Spec. Gew. = 2,614 und 2,598.

Verlust über Schwefelsäure = 0,31 Proc.

„ beim Glühen = 1,10 „
 1,41 Proc.

Die geglühten Fragmente und das Pulver sind weiß und ganz undurchsichtig; letzteres, in Benzol gewogen, zeigte ein spec. Gew. = 2,515.

Das feine Pulver löste sich in Kalilauge

beim ersten Versuche bis auf 7,66 Proc. (I)

bei Wiederholung „ „ 6,62 „ (II).

In dieser Hinsicht verhält sich das Mineral genau so, wie Hyalith und Halbopal.

Feuerstein aus der Kreide von Rügen. Möglichst durchscheinende Theile (A), deren spec. Gew. = 2,62 bis 2,63 gefunden wurde, so wie trübe, weißliche (B), verloren als

	A.	B.
Pulver über Schwefelsäure	0,20 Proc.	0,13 Proc.
„ beim Glühen	1,20 „	1,12 „
	1,40 Proc.	1,25 Proc. 1).

Der Rückstand nach wiederholter Behandlung mit Kalilauge betrug:

1) Heintz fand 1,1 bis 1,3 Proc. Wasser.

A.		B.	
I.	79,80 Proc.	I.	51,47 Proc.
II.	67,32 "	II.	44,77 "
III.	51,90 "	III.	39,54 "
IV.	38,11 "		
V.	26,60 "		

Aus den vorstehenden und den sonst bekannten Versuchen lassen sich, wie ich glaube, folgende Schlüsse ziehen:

1. Die dichten Mineralien, welche man Hornstein, Achat, Chalcedon, Chrysopras, Feuerstein etc. nennt, bestehen zum größten Theil aus Quarzmasse, wie H. Rose es bereits früher ausgesprochen hat. Dafür spricht zunächst ihr spec. Gew., welches 2,6 nahe kommt. Sie enthalten stets Wasser, welches ihr spec. Gew. vermindern muß.

2. Unter dem Chalcedon und Feuerstein giebt es Abänderungen, die von Kalilauge verhältnißmäßig leicht aufgelöst werden; allein ihr spec. Gew. beweist, daß die Menge der amorphen Säure, die sie möglicherweise enthalten, viel geringer ist als die von Kalilauge aufgelöste. Der Chalcedon aus Ungarn und der Flintenstein lösen sich in Kalilauge bis auf 6 Proc., allein ihrem spec. Gew. zufolge muß die Menge des Quarzes überwiegend seyn ¹⁾.

3. Je dichter die Quarzmasse, um so leichter wird sie von Kalilauge aufgelöst. Dieses Reagens ist nicht im Stande, über die relativen Mengen von Opal in einem dichten Gemenge Aufschluß zu geben: in keinem Falle darf man das Aufgelöste allein für Opal, den Rückstand ausschließlich für Quarz erklären.

4. Auch die Opale lösen sich in Kalilauge ungleich leicht; sie hinterlassen Rückstände, welche mehr betragen als die in ihnen vorkommenden Basen, daher wohl z. Th. aus Quarz bestehen, wie schon Fuchs angenommen hat.

1) Frémy will zwar eine krystallisirte und in Kalilauge auflösliche Kieselensäure dargestellt haben, allein diese Angabe gleichwie das, was Derselbe über Opal, Chalcedon und Feuerstein sagt, ist nicht das Resultat entscheidender Versuche. (*Ann. Chim. et Phys.* III. Sér. XXXVIII, 317).

Bekanntlich hat v. Kobell zuerst die Bemerkung gemacht ¹⁾, daß die dichten Kieselsäuremassen (Achat, Chalcedon) von Fluorwasserstoffsäure viel leichter geätzt werden, als die deutlich krystallisirte Masse des Quarzes. Dabei zeigt sich auf ebenen Platten ein ungleicher Grad der Aetzung, welcher die Existenz abwechselnder Schichten darthut, die, je nachdem sie leichter oder schwerer angegriffen werden, mehr oder minder hervortreten. Der Schluss aber, den man hieraus gezogen, die Massen seyen Gemenge von Quarz und Opal, ist nicht gerechtfertigt, die Fluorwasserstoffsäure ist sicherlich noch weniger geeignet, zum Nachweise der beiden Arten Kieselsäure zu dienen.

Ob Auflösungen von kohlen sauren Alkalien geeigneter seyn würden, ist zu bezweifeln, da schon in ätzenden Lauge n manche Opale nicht sehr leicht auflöslich sind ²⁾.

Vielleicht ist ein anderer Weg im Stande die Frage zu lösen, ob und wie viel Opalsubstanz in Gemengen vorhanden ist. Fuchs hat gezeigt, daß Opalpulver gleichwie künstlich bereitete Kieselsäure mit gebranntem Kalk und Wasser nach einigen Monaten erhärtet, daß eine Art Cement entsteht, welche ein mit Säure gelatinirendes Kalksilikat enthält. Es bedarf keiner Erwähnung, daß Quarz wirkungslos sey. Ich behalte mir vor, das Ergebniss derartiger Prüfungen an Chalcedonen, Feuersteinen etc. später mitzutheilen.

Es handelte sich darum, den Beweis für das Zusammen vorkommen beider Arten von Kieselsäure durch chemische Mittel zu führen. Wir sahen, daß dieselben ohne Rücksicht auf das spec. Gew. leicht zu falschen Schlüssen verleiten können. Es darf daher nicht unerwähnt bleiben, daß auch anderweitige physikalische Beobachtungen vorliegen, welche mit unserer Frage in naher Beziehung stehen, die mikroskopisch-optischen Untersuchungen Ehrenberg's ³⁾, welche ergeben haben, daß manche der im Vorstehenden

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 307.

2) Vgl. H. Rose, S. 18.

3) Monatsb. d. K. Akad. d. Wiss. 1849, S. 65.

behandelten Mineralien (Achat, Carneol, Chrysopras, mancher Feuerstein, Hornstein) im polarisirten Licht Farben zeigen, während viele Opale und der Kieselsinter vom Geiser keine Farben geben, dafs aber der Hyalith gerade wie die ersteren sich verhält, während mancher Feuerstein, gleichwie Halbopal an verschiedenen Stellen sich verschieden verhalten.

Auch das Material der mitgetheilten Untersuchungen hat unter Ehrenberg's Augen eine derartige Prüfung erfahren, aus welcher folgte:

Hyalith, auch der geglähte;

Chrysopras

gleichmäfsig doppelbrechend.

Chalcedon von den Färöern;

Halbopal von Vallecas

doppelbrechend mit einzelnen einfach brechenden Stellen.

Halbopal von Grochau;

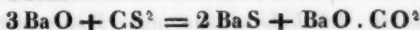
Flintenstein

einfachbrechend mit einzelnen doppelbrechenden Stellen.

Da schon vom Glase bekannt ist, dafs amorphe Körper an einzelnen Stellen Doppelbrechung zeigen können, und für die Opale, Hyalith sowohl wie Halbopal, dasselbe gilt, so ist die chemische Seite der Frage durch die optische Beobachtung allein nicht zu lösen.

II. Ueber die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden ¹⁾;
von Emil Schöne.

Berzelius ²⁾ giebt an, dafs, wenn man Schwefelkohlenstoff über glühenden kaustischen Baryt leitet, der Letztere unter Erglühlen in Schwefelbarium und kohlen sauren Baryt nach der Formel



umgewandelt, und bei Fortsetzung des Versuchs in guter Hitze auch das Carbonat in das Sulfuret übergeführt werde nach der Formel



Ein von mir angestellter Versuch bestätigte, dafs selbst bei heller Rothgluth kohlen saurer Baryt nur äufserst langsam von reinem Schwefelkohlenstoff angegriffen wird.

Eine gewogene Menge des Carbonats wurde in einer Glasröhre bis zur starken Rothgluth erhitzt und etwa dreiviertel Stunden Dämpfe von Schwefelkohlenstoff durch Destillation übergetrieben. Das Gewicht der Substanz hatte kaum abgenommen, und es liefsen sich in derselben nur sehr geringe Mengen von Schwefel nachweisen.

Auf gleiche Weise angestellte Versuche mit den Carbonaten des Calciums und Strontiums ergaben ähnliche Resultate.

Als ich aber den Schwefelkohlenstoff, statt durch einfache Destillation, im Strome gewisser Gasarten, nämlich der Kohlensäure, des Wasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs, über die erhitzten Carbonate trieb, fand die Umwandlung der Letzteren in die Sulfurete sehr leicht schon bei der dunkelsten Rothgluth statt.

1) Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. H. Rose unternommen und zum Theil auch in dessen Laboratorium angestellt.

2) Lehrbuch II. S. 137.

Schwefelcalcium.

0,657 Grm. durch Fällung erhaltenen, chemisch reinen kohlen sauren Kalks wurden in einem tarirten Glasrohr bis zur Rothgluth erhitzt, und darüber Schwefelkohlenstoff in sehr sorgfältig getrocknetem Kohlensäurestrom geleitet. Es wurde etwa dreiviertel Stunden geglüht. Dabei setzten sich hinter der erhitzten Stelle sehr große Mengen Schwefel ab, der theilweis auch noch gasförmig mit Kohlensäure und Kohlenoxydgas entwich. Unter den fortgehenden Gasen liefs sich keine Spur Schwefelkohlenstoff durch den Geruch bemerken. Ich liefs sodann unter Kohlensäure allein erkalten und wog. Das Gewicht der Substanz betrug 0,477 Grm. Nach abermaligem $\frac{1}{2}$ stündigen Glühen wog sie 0,474 Grm. und nach nochmaligem $\frac{1}{4}$ stündigen ebenso viel.

0,657 Grm. $\text{Ca O} \cdot \text{CO}^2$ entsprechen der Berechnung nach 0,473 Grm. Ca S . Statt dessen waren 0,474 Grm. erhalten.

Die erhaltene Masse zersetzte sich an feuchter Luft und roch dann nach Schwefelwasserstoff, war weifs mit einem schwachen Stich in's Gelbliche. In luftfreiem Wasser und Salzsäure löste sie sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollkommen klar auf, ein Beweis, dafs sie durch keine höhere Schwefelungsstufe des Calciums verunreinigt war.

Die Bestimmung des Schwefels geschah maafsanalytisch durch Anwendung der Margueriteschen Combination von Eisenoxydul und übermangansaurem Kali.

0,1418 Grm. wurden mit einer zur Zersetzung mehr als hinreichenden Auflösung von chemisch reinem Eisenchlorid in einem Kolben übergossen, schnell Salzsäure zugesetzt, sofort luftdicht verschlossen und mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht mehr zu bemerken war. Das gebildete Eisenoxydul brauchte 17,5 CC. übermangansaures Kali zur höheren Oxydation ($0,1 \text{ Grm. Fe} = 7,9 \text{ CC. übermangansaures Kali}$); denselben entsprechen 0,221 Grm. Eisen und 0,142 Grm. Einfach-Schwefelcalcium. Es war also das Präparat sehr reines Ca S .

Schwefelbarium.

Zur Herstellung des Bariumsulfurets wurde präparirter, natürlicher Witherit angewendet, im Uebrigen wie beim Kalk verfahren. Die Operation dauerte hier bedeutend länger, was lediglich darin seinen Grund hatte, daß eine natürlich vorkommende, nicht gerade äußerst fein gepulverte Substanz angewandt wurde. Außerdem zeigten sich dabei eigenthümliche, bei der Behandlung des Kalks nicht bemerkbare Erscheinungen.

2,2808 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{CO}^2$ wurden dreiviertel Stunden geglüht. Beim Glühen färbte sich die Masse intensiv bräunlich roth, nach dem Erkalten, das in reiner Kohlensäure geschah, war sie rein gelb. Sie wog 2,039 Grm. Bei fortgesetztem Glühen verschwand an den heißesten Stellen der Röhre die bräunlich rothe Farbe, die sich bei gelinderem Erhitzen wieder zeigte. Nach dreiviertel Stunden wurde im Schwefelkohlenstoffdampf erkalten gelassen. Das Gewicht hatte wieder zugenommen; die Masse wog 2,0864 Grm. Diese Gewichtszunahme wies schon darauf hin, daß die Färbung (in der Hitze bräunlich roth, nach dem Erkalten gelb) von höher geschwefeltem Barium herrühre. Es wurde deshalb die gefärbte Masse im Kohlensäurestrom allein geglüht, bis die Farbe verschwunden war, und noch etwas länger. Das Gewicht war = 2,0034 Grm. Da sich zeigte, daß beim Erhitzen im bloßen Kohlensäurestrom auch nach der Entfärbung noch Schwefel fortging, so liefs sich vermuthen — und ich stellte es hernach durch einen Versuch fest, — daß das gebildete Schwefelbarium durch Kohlensäure wieder in der Glühhitze zersetzt würde. Darum wurde nach wiederholtem, halbstündigem Glühen im Schwefelkohlenstoffdampf in ebendenselben erkalten gelassen und nachher noch einmal im trocknen Wasserstoffstrom bis zum Verschwinden der Farbe erhitzt. Die Masse wog dann 1,9816 Grm. Da dies Gewicht indessen noch nicht dem BaS entsprach, so wurde das Glühen fortgesetzt, und zwar sehr stark, so daß die Färbung selbst unter Schwefelkohlenstoff verschwand, sodann wurde mit sehr großer Schnel-

ligkeit die Schwefelkohlenstoffflasche ausgeschaltet, rasch Kohlensäure durchgeleitet und nur noch einen Augenblick erhitzt, bis der Schwefelkohlenstoffdampf aus der Röhre vertrieben war, und dann sogleich möglichst rasch unter Kohlensäure abgekühlt. Nach etwa zweistündigem, auf diese Weise ausgeführtem Glühen blieb das Gewicht constant. Es war nämlich $= 1,960$ Grm., was dem für das entsprechende BaS berechneten $1,9566$ Grm. sehr nah ist.

Dafs das gefundene Gewicht noch etwas zu hoch war, mag wohl daher kommen, dafs trotz aller Vorsicht die Kohlensäure während des anfangenden Erkaltsens noch geringe Mengen BaS zersetzt. Denn dafs die Kohlensäure zersetzend auf das Einfach-Schwefelbarium einwirkt, zeigt schon der Umstand, dafs beim Glühen desselben im Kohlensäurestrom Schwefel fortgeht. Ich stellte es auch noch dadurch fest, dafs ich eine gewogene Menge des eben erhaltenen Sulfurets, nämlich $1,6179$ Grm., eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom glühte. Es war viel Schwefel fortgegangen, und das Gewicht hatte um $0,0183$ Grm. zugenommen. Darnach berechnet sich in dem erhaltenen $1,6362$ Grm. Substanz die Menge des unzersetzten BaS $= 1,5064$ Grm. und die des gebildeten BaO \cdot CO 2 $= 0,1298$. Es waren also $6,9$ Proc. des BaS in der halben Stunde zersetzt.

Das erhaltene Sulfuret zersetzte sich ebenfalls an feuchter Luft und roch dann nach Schwefelwasserstoff. Die Farbe war weifs mit einem geringen, aber doch viel deutlicher, als beim Schwefelcalcium ausgesprochenen Stich in's Röthliche. Mit luftfreiem Wasser und Salzsäure übergossen zeigte es keine weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, war also nicht durch eine höhere Schwefelungsstufe verunreinigt.

Die Analyse, die ebenso, wie beim Schwefelcalcium ausgeführt wurde, ergab in $1,310$ Grm. Probe einen Gehalt von $1,2951$ Grm. oder $98,55$ Proc. an reinem BaS.

Ueber die in der Hitze rothe, nach dem Erkalten gelbe Verbindung des Schwefels mit dem Barium werde ich weiter unten sprechen.

Schwefelstrontium.

Zur Bereitung des Schwefelstrontiums bediente ich mich an Stelle der Kohlensäure zuerst des Wasserstoffs. Das Carbonat verwandelte sich langsam in das Sulfuret. Dabei bildete sich ein Gas von stechendem Geruch und es schied sich Schwefel und auch etwas Kohle ab. Letztere verunreinigte die Substanz. Darum verließ ich die Anwendung des Wasserstoffs und versuchte es nun mit Schwefelwasserstoff. Hier erfolgte die Bildung des Sulfurets, ohne daß sich Kohle abschied und die Masse verunreinigte. Jedoch wartete ich nicht die Beendigung der Operation ab, sondern wandte mich zur Kohlensäure zurück.

Ueber 0,9391 Grm. chemisch reinen, glühenden, kohlen-sauren Strontians wurde Schwefelkohlenstoff im Kohlen-säurestrom getrieben.

Nach einer Viertelstunde wog die Substanz 0,7601 Grm. und wieder nach einer Viertelstunde 0,7593 Grm. Den 0,9391 Grm. angewendeten $\text{SrO} \cdot \text{CO}^2$ entsprechen nach der Berechnung 0,7606 Grm. SrS , eine Zahl, welche mit der gefundenen sehr nahe übereinstimmt.

Es kamen bei der Operation keine Erscheinungen vor, die den bei der Bereitung des Bariumsulfurets beobachteten ähnlich waren.

Das erhaltene Präparat ist ein rein weißes Pulver, das indessen nach längerem Aufbewahren einen gelblichen Stich bekommt. Es verhält sich im Uebrigen, wie die entsprechenden Sulfurete des Calciums und Bariums.

Wird der Schwefelkohlenstoff vermittelt der Gasarten, Kohlensäure, Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff bei Glüh-hitze übergeleitet, so kann man eigentlich nicht mehr von einer Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs als solchen reden. Denn derselbe zersetzt sich mit allen diesen Gasarten schon bei einer so niedrigen Temperatur, bei der die kohlen-sauren Erden wohl noch nicht verändert werden können. Ich überzeugte mich davon, indem ich die Gasgemische durch ein leeres glühendes Rohr leitete.

Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff zersetzen sich in

der Hitze vollständig in Schwefel und Kohlenoxyd nach der Formel $\text{CO}^2 + \text{CS}^2 = 2\text{CO} + 2\text{S}$.

Was die Einwirkung des Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff in der Hitze betrifft, so ist schon von Baudrimont ¹⁾ angegeben, dass sich in der Rothgluth Einfach-Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff bilden. Eben derselbe erwähnt auch, dass der Einfach-Schwefelkohlenstoff durch freien Wasserstoff in der Rothgluth in Schwefelwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff sich zersetze. Als ich Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch ein erhitztes Rohr trieb, so entstand schon bei gelinder, die Rothgluth noch nicht erreichender Temperatur, an der erhitzten Stelle und besonders unmittelbar dahinter ein geringer Anflug von Kohle; außerdem setzte sich Schwefel ab, und unter den entweichenden Gasen ließen sich Spuren von Schwefelwasserstoff nachweisen. Wurde die Hitze bis zur Rothgluth gesteigert, so schied sich Kohle ab, aber keine Spur von Schwefel, und es entwickelte sich ein Gas von penetrantem, übelriechendem, weder an Schwefelkohlenstoff noch an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch. Dieses übelriechende Gas ist jedenfalls ein Gemisch von Einfach-Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und dem von Baudrimont erhaltenen Kohlenwasserstoff; vielleicht wird der Letztere durch die Hitze wiederum zersetzt, und ist die Abscheidung von Kohle erst eine Folge der letzten Zersetzung.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zersetzten sich bei höherer Temperatur ebenfalls. Es entstand dasselbe übelriechende Gas, das bei Anwendung des Wasserstoffs entstand, es schied sich keine Kohle ab, wohl aber Schwefel, wenn starke Hitze angewendet wurde.

Uebrigens setzte sich bei allen drei Combinationen, bei Anwendung sehr hoher Temperatur, unmittelbar hinter der erhitzten Stelle eine schwärzliche Substanz ab, die durch Erhitzen kurz vor Eintritt der Rothgluth flüssig wurde, sich

1) *Compt. rend. t. XLIV, (No. 19), p. 2000.*

zu ölartigen Tropfen ansammelte und erst in der Rothgluth sich verflüchtigte.

Es war durch diese Versuche bewiesen, daß bei Anwendung der Combinationen von Schwefelkohlenstoff einerseits, mit Kohlensäure oder Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff andererseits, immer Schwefel abgeschieden oder Schwefelwasserstoff oder ein anderes schwefelhaltiges Gas gebildet wird. Und diese Zersetzungsproducte veranlassen wohl erst die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden. Denn der Schwefelkohlenstoff ist immer schon vollständig zersetzt, ehe er mit den glühenden alkalischen Erden in Berührung kommen kann, und außerdem wirkt derselbe für sich, wie durch den am Eingang dieser Arbeit erwähnten Versuch bewiesen ist, bei Rothglühhitze kaum ein.

Der Umstand, daß sich bei Benutzung von Wasserstoff zum Uebertreiben des Schwefelkohlenstoffs immer Kohle abscheidet, verhindert die Anwendung desselben, wenn es sich darum handelt, ein vollkommen reines Sulfuret darzustellen.

Die Darstellung der Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden durch eine Combination von Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure ist eine sehr bequeme. Große Mengen (über 200 Grm.) der kohlensauen Verbindungen habe ich in weniger als zwei Stunden vollständig in die Sulfurete übergeführt. Sie ist deshalb der Darstellung vorzuziehen, weil sie mindestens ebenso schnell zum Ziele führt und weil ein widerlicher Stoff dabei vermieden wird.

Bei der Darstellung des Bariumsulfurets ist es nöthig, Schwefelkohlenstoff im Ueberschuß zu haben, damit sämtliche Kohlensäure zersetzt werde. Im entgegengesetzten Fall würde der Ueberschuß der Letzteren immer wieder das gebildete Sulfuret zersetzen, wie der Versuch auf Seite 196 zeigt. Man erhält das Protosulfuret des Bariums auf diese Weise unmittelbar nur äußerst schwierig rein von Polysulfuret. Man thut am besten, wenn man sich keine Mühe

giebt, die Bildung des letzteren zu verhüten, dagegen nach Beendigung der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure noch einen Wasserstoffstrom bei nicht zu geringer Hitze bis zum gänzlichen Verschwinden der gelblich braunen Färbung überleitet. Man erhält dann das Einfach-Schwefelbarium vollkommen rein.

Es wird immer angegeben, daß die Protosulfurete der in Rede stehenden Metalle von rein weißer Farbe seyen. Ich glaube gefunden zu haben, daß dieß nicht ganz richtig ist, und zwar nicht nur bei Anwendung der hier beschriebenen, sondern auch bei derjenigen der bisher üblichen Bereitungsmethoden. Mehrfache Versuche mit, soweit es sich durch Reagentien feststellen liefs, vollkommen reinen Substanzen haben mir bewiesen, daß das Schwefelstrontium allerdings vollkommen weiß ist, das Schwefelcalcium aber einen, wenn auch äußerst schwachen Stich ins Gelbliche zeigt, die Farbe des Schwefelbariums dagegen, besonders wenn es bei Anwendung starker Hitze angefangen hat zusammenzusintern, schon merklicher in's schmutzig Rosenrothe hinüberspielt.

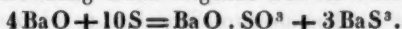
Behandelt man die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden in der Glühhitze mit einer Combination von Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure, so erzeugen sich ebenfalls die Sulfurete, wenngleich bedeutend langsamer. Hierbei ist die Einwirkung ganz anderer Art, denn die Bildung der Schwefelverbindungen ist lediglich eine Folge der reduzierenden Einwirkung des aus der Gascombination in der Hitze entstehenden Kohlenoxydes.

Dreifach-Schwefelbarium.

Den bei der Darstellung des Einfach-Schwefelbariums beobachteten, in der Hitze rothbraunen, nach dem Erkalten gelben Körper für sich darzustellen, ist nicht ohne Schwierigkeiten und gelingt nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln. Daß er eine höhere Schwefelungsstufe des Bariums ist, geht daraus hervor, daß die gelbliche Masse in luftfreiem Wasser sich gelb auflöst, die

Lösung aber auf Zusatz von Salzsäure durch ausgeschiedenen Schwefel sehr bedeutend getrübt wird.

Vauquelin giebt ¹⁾ an, dafs, als er 8 Theile Baryt und 6 Theile Schwefel zusammengeschmolzen habe, 1,78 Theile Schwefel fortgegangen wären, und eine Barytschwefelleber entstanden wäre, die er in Wasser unter Zurtücklassung von 2,8 Theilen unlöslichen schwefelsauren Baryts gelöst hätte. Es berechnet sich hieraus, dafs bei Vauquelin's Versuch 4 Aeq. BaO und 10 Aeq. S in Verbindung gegangen sind, und dafs 1 Aeq. unlöslicher BaO . SO³ entstanden ist; dann bleiben 3 Aeq. Barium und 9 Aeq. Schwefel zurück, die in Lösung gegangen sind. Es läfst sich die Zersetzung durch folgende Formel ausdrücken:



Vauquelin hat also das Dreifach-Schwefelbarium weder rein erhalten, noch überhaupt näher untersucht.

Ferner erwähnt Gay-Lussac ²⁾ ein Dreifach-Schwefelbarium, welches in Wasserdampf erhitzt, Schwefelwasserstoff und Barytsulfat gebe, ohne indessen von seiner Darstellung oder seinen Eigenschaften auch nur das Geringsste zu sagen.

Um den bei der Darstellung des Einfach-Schwefelbariums beobachteten, gelben Körper in reinem Zustande zu erhalten, stellte ich mir zunächst nach dem auf S. 195 ff. beschriebenen Verfahren Einfach-Schwefelbarium dar, und erhitze bei sehr mäfsiger Temperatur eine gewogene Menge desselben in einer Röhre im Kohlensäure- und Schwefelkohlenstoffstrom. Die Masse färbte sich gelb und roth, nahm aber an Gewicht nur sehr wenig zu. Um eine constante Temperatur zu haben, brachte ich die Röhre in ein Luftbad, in welchem eine Hitze war, bei der wohl Blei, aber nicht Zink schmolz. Auch hier zeigte sich nach längerer Einwirkung nur eine geringe Gewichtszunahme. Ich erhitze dann über freiem Feuer stärker unter fortwährendem Schütteln, damit nicht etwa schon gebildetes, höher ge-

1) *Ann. de Chim. et Phys.* VI, 10.

2) *Ann. de Chim. et Phys.* T. XL, p. 304.

schwefeltes Barium an den heißeren Stellen der Röhre wieder Schwefel verlöre. Bei höherer Temperatur, jedoch immer unter der Rothglühhitze, wurde die Masse dunkelbraun und backte zusammen; hatte aber nach ein und einer viertel Stunde nicht sehr an Gewicht zugenommen.

Es stand zu vermuthen, daß die Bildung des Polysulfurets in dem Maasse vor sich gehe, in welchem Schwefel aus der Combination von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff frei werde. Ich überzeugte mich, daß Schwefelkohlenstoff für sich die Bildung des braunen Körpers nicht bewirke; also konnte nur der aus Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Kohlensäure freiwerdende Schwefel wirksam seyn. Andererseits beobachtete ich, daß, wenn ich Schwefeldampf im Kohlensäurestrom über mäßig erhitztes Einfach-Schwefelbarium trieb, derselbe Körper erzeugt würde. Daher mischte ich 1 Thl. Einfach-Schwefelbarium innig mit 1 Thl. Schwefel und brachte das Gemenge in einer Röhre in ein Luftbad, in welchem wohl Blei, aber nicht Zink schmolz, also bei ungefähr 350° C. Durch die Röhre wurde ein Wasserstoffstrom geführt, welcher große Mengen des überschüssig vorhandenen Schwefels fortführte. Nach einer Stunde setzte sich kein Schwefel mehr an dem kalten Theile der Röhre ab; doch war in dem fortgehenden Gase immer noch eine sehr geringe Spur Schwefeldampf durch den Geruch zu bemerken. Indessen war der überschüssig vorhanden gewesene Schwefel jedenfalls schon fortgetrieben und diese Spuren (Schwefel) rührten von einer anfangenden Zersetzung her; denn da, wo der Wasserstoffstrom die gelblich grüne zusammengesinterte Masse zuerst traf, zeigte sich eine geringe Enfärbung. Ich hörte daher mit dem Erhitzen auf und nahm zur Analyse Stücke, die die Entfärbung nicht zeigten.

I. 1,2077 Grm. wurden mit 4 Thl. Salpeter und 12 Thl. Soda innig gemischt, das Gemisch in einem glühenden Platintiegel verpufft und zu einem Kuchen geschmolzen. Der in salzsaurem Wasser unlösliche Theil des Letzteren

wog 1,2088 Grm. Aus dem Filtrat fielen durch Chlorbarium noch 2,4351 Grm. BaOSO^3 .

II. 1,7266 Grm. (einer von Neuem auf dieselbe Weise dargestellten Substanz) wurden in einem Porcellantiegel, durch dessen durchbohrten Deckel ein Porcellanrohr einen trocknen Wasserstoffstrom in das Innere führte, bis zum constanten Gewicht geglüht. Die zurückbleibende Masse war reines Einfach-Schwefelbarium und wog 1,251 Grm.

Demnach sind in 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba 1 = 68,56	58,81	58,81	58,74
S 3 = 48	41,19	41,53	41,26
	100,00	100,34	100,00

Die Substanz ist also reines BaS^3 .

Das Dreifach-Schwefelbarium wird am besten rein erhalten, wenn man 2 Theile Einfach-Schwefelbarium mit 1 Theil Schwefel zusammenschmilzt und den überschüssigen Schwefel bei einer Temperatur, welche 360°C . nicht übersteigt, abdestillirt. Wendet man statt des Einfach-Schwefelbariums kaustischen oder kohlen sauren Baryt an und verfährt im Uebrigen wie oben, so bekommt man das Trisulfuret verunreinigt durch schwefelsauren Baryt (Vauquelin).

Dieses Polysulfuret des Bariums stellt eine gelblich grüne zusammengesinterte Masse dar, die, auf ungefähr 400°C . erhitzt, schmilzt zu einer in der Hitze fast ganz schwarzen, nach dem Erkalten schmutzig grünlichen Schwefelleber. Ueber 400°C . erhitzt, entläßt es Schwefel; indessen ist zur vollständigen Vertreibung der 2 Aequiv. Schwefel ziemlich heftige Rothgluth nöthig. In feiner Zertheilung erscheint die Substanz vollkommen gelb, erhitzt rothbraun. Es riecht an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoff.

Als Dreifach-Schwefelbarium mit einer verhältnißmäßig bedeutenden Menge Wasser anhaltend gekocht wurde, gelang es nicht, dasselbe völlig zu lösen. Selbst ein zweiter Aufguß von Wasser liefs nach andauerndem Kochen noch

einen ungelösten Rückstand, der sich erst durch Kochen mit einem dritten Aufguß völlig löste. Trotzdem, daß diese Lösungen auch in der Kochhitze von dem Trisulfuret nichts weiter aufzulösen vermochten, konnte man sie nicht concentrirt nennen: denn es war erst eine Einengung auf etwa ein Drittel des Volums nöthig, ehe die Ausscheidung von Krystallen begann.

Eine solche Lösung von Dreifach-Schwefelbarium sieht in der Hitze dunkelroth, in der Kälte gelblich roth aus. Dieselbe greift die Haut an und läßt einen bräunlich gelben Fleck zurück, der durch Waschen nicht fortzubringen ist. Sie reagirt auf Lackmus alkalisch. Daß auf Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul sich kein Schwefelwasserstoff entwickelt, ist ein Beweis, daß sie wirklich Sulfuret und nicht Sulhydrat enthält.

Die atmosphärische Luft wirkt schnell auf dieselbe ein, sowohl vermöge ihres Sauerstoffs- als Kohlensäuregehalts. Ersterer veranlaßt die Ausscheidung von unterschwefligsaurem Baryt, letztere die Bildung von kohlensaurem Baryt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Es ist daher nöthig, daß, wenn man sie behufs Untersuchung der in ihr enthaltenen Verbindungen abdampfen will, man den Zutritt der Luft abhalten muß. Man könnte die Lösung z. B. unter Wasserstoff oder irgend einem anderen indifferenten Gase langsam verdunsten lassen oder aber dieselbe in das Vacuum über Schwefelsäure bringen. Die Anwendung der ersten Methode führte nicht zum Ziel, die letztere dagegen ergab gute Resultate.

Freilich liefs sich die Bildung von Oxydationsproducten nicht vollständig verhindern. Denn trotz der Vorsicht, mit der während der Lösung die Luft abgehalten wurde, trotz der Schnelligkeit, mit der die Lösungen unter den Recipienten gebracht und die Luft ausgepumpt wurde, krystallisirten gleich zu Anfang, wenn auch wenig, Nadelchen von unterschwefligsaurem Baryt heraus.

Es gelang mir Anfangs, als ich nur kleine Mengen von Dreifach-Schwefelbarium anwandte, nicht, durch Verdun-

sten im Vacuum krystallisirte Verbindungen zu erhalten, die sich zu einer Untersuchung geeignet hätten. Ich bekam nur eine gelbe krystallinische Masse, welche mikroskopische, rothe Kryställchen einschloß. Es liefs sich erkennen, dafs sie ein Gemisch verschiedener Verbindungen sey.

Als ich nun eine gröfsere Quantität des Trisulfurets angewandte, bekam ich allerdings in gröfsen Dimensionen krystallisirte Verbindungen, die sich als drei von einander verschiedene leicht erkennen liefsen, die aber so durcheinander und miteinander verwachsen waren, dafs eine Trennung unmöglich erschien. Erst als Quantitäten angewandt wurden, so viel als eine Verdunstung im Vacuum zuliefs, schossen die verschiedenen Krystalle unter Umständen an, welche eine annähernde Trennung zuliefsen.

Die drei Verbindungen konnten auf den ersten Blick dadurch von einander unterschieden werden, dafs die eine weisse oder kaum gelblich gefärbte, sechsseitige Tafelchen, die zweite zu warzenförmigen Gruppen vereinigte, rothe, nadelförmige, die dritte hellorangerothe, gröfsere Krystalle von prismatischem Habitus darstellte. Die beiden ersten waren mit Krystallwasser versehene Verbindungen von Barium mit beziehentlich einem und vier Aequiv. Schwefel, die dritte aber eine Verbindung der beiden ersten.

Ehe ich zu der Beschreibung der einzelnen Sulfurete selbst übergehe, schicke ich einige Bemerkungen über die *Analyse* dieser Verbindungen voraus.

Zur Bestimmung des Bariums und Schwefels erschien es jedenfalls am zweckmäfsigsten, eine Oxydation vorzunehmen. Doch waren die angewandten Methoden nicht alle von gleich gutem Erfolg. Die Anwendung von rauchender Salpetersäure sowohl als einer Mischung von Salpeter und Soda bot Fehlerquellen oder wenigstens Unbequemlichkeiten dar, welche bei derjenigen von freiem Chlor umgangen werden konnten. Ich verfuhr so, dafs ich die wässerige Lösung der Sulfurete mit Chlor behandelte und bediente mich einer weiten U förmig gebogenen, mit drei kugelförmigen Erweiterungen versehenen Glasröhre, wie sie

auch bei den Analysen der Schwefel-, Selen- etc. Metalle, welche mittelst Chlor ausgeführt werden, nur in etwas anderer Weise, gebraucht wird. Es wurde die Lösung der Probe in der Kugelhöhre selbst bereitet und dann dieselbe auf der einen Seite mit 2 bis 3 Woulfe'schen Flaschen durch Glasröhren so verbunden, daß ein hermetischer Schluß erzielt wurde; auf der anderen Seite wurde gewaschenes Chlor in einem sehr langsamen Strome durch den ganzen Apparat geleitet. Es geht dann die Oxydation langsam in der Kugelhöhre vor sich. Bei richtiger Regulirung des Chlorstroms gelangen Dämpfe von Chlorschwefel höchstens bis in die zweite Woulfe'sche Flasche. Mit dem schwefelsauren Baryt bleibt in der Kugelhöhre, im Fall man Polysulfuret analysirt, viel Schwefel unoxydirt, will man denselben völlig oxydiren, so ist ein Durchleiten von mehreren Tagen nothwendig. Indessen ist dieß durchaus nicht nöthig. Man bringt sodann die Flüssigkeit nebst Niederschlag aus der Kugelhöhre, so wie aus den Woulfe'schen Flaschen in ein Becherglas und sammelt das Ungelöste auf einem gewogenen Filter, welches man dann vorsichtig bei 100° trocknet. Man bekommt dann das Gewicht des Gemenges von Schwefel und schwefelsaurem Baryt, in welchem man nach starkem Glühen den darin enthaltenen schwefelsauren Baryt und aus dem Verlust den freien Schwefel bestimmt. Aus dem Filtrat bestimmt man durch Fällen mit Chlorbarium den als Schwefelsäure darin enthaltenen Schwefel. Dieß Verfahren giebt sehr gute Resultate.

Was die Bestimmung des Krystallwassers betrifft, so erschien es mir bedenklich, dasselbe indirect durch den Verlust zu bestimmen. Man kann es nämlich nicht in allen Fällen der Substanz ansehen, ob sie Sauerstoff enthält, oder nicht. Allerdings wenn derselbe an Schwefel zu irgend einer Säure des Schwefels gebunden wäre, wäre es möglich dieß durch einen qualitativen Versuch festzustellen. Aber es ist auch nicht undenkbar, daß, im Fall Sauerstoff in der Verbindung wäre, derselbe lediglich an Barium gebunden wäre, mit anderen Worten, daß die Verbindung eine Vereinigung

von Bariumoxyd mit irgend einem Polysulfuret zu einem, man könnte sagen, Oxypolysulfuret verbunden wäre, wie dieß ja der Fall ist z. B. bei der merkwürdigen Verbindung der Kalkerde mit Calciumquintisulfuret, deren Formel nach H. Rose $\text{CaS}^5 5\text{CaO} = 20\text{HO}$ ist. Man hat für diesen Fall kein directes Mittel, weder auf qualitativem Wege den Sauerstoff zu erkennen, noch ihn auf quantitativem zu bestimmen. Es kann nur indirect durch die quantitative Analyse, durch den Verlust, nachdem man alle übrigen Bestandtheile direct bestimmt hat, entschieden werden, ob und welche Menge Sauerstoff in der vorliegenden Substanz vorhanden ist.

Aus diesem Grunde schien es mir nöthig, mindestens wünschenswerth, auch das Krystallwasser neben dem Barium und Schwefel direct zu bestimmen. Dieß gelang indessen nicht so ohne Weiteres bei den im Folgenden beschriebenen Verbindungen. Bei 100° entliessen sie entweder gar kein oder nur einen Theil ihres Wassers. Bei höherer Temperatur aber wirkte das Wasser zersetzend auf das Sulfuret ein und es ging dazu bei diesen Temperaturen Schwefel fort. Kurz es liefs sich das Wasser weder allein noch unzersetzt vermittelst Erhitzens austreiben.

Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als die Wasserbestimmung nach Art der organischen Elementaranalyse zu machen. Ich verfuhr dabei folgendermaßen. Die Probe wurde in einem Porcellanschiffchen in ein Verbrennungsröhr gebracht und während des Erhitzens ein langsamer trockner Luftstrom durchgeleitet, welcher die durch die Hitze aus der Probe erzeugten Zersetzungsproducte (Wasser und Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure und Schwefel) zunächst über eine 4 bis 5 Zoll lange Lage von glühendem Kupferoxyd, dann über eine etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll lange von glühendem Bleioxyd und darauf in eine vorgelegte vor der Operation gewogene Chlorcalciumröhre führte. Das Kupferoxyd diente zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs, das Bleioxyd zur Aufnahme von etwa durch die Glühhitze aus dem entstehenden schwefelsauren Kupferoxyd verflücht-

tigte Schwefelsäure. Das in der Chlorcalciumröhre gesammelte Wasser reagirte so in allen Fällen neutral.

Was über das Verhalten der Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden gegen Wasser bisher bekannt war, verdanken wir hauptsächlich H. Rose und Berzelius. Ersterer hat die Einwirkung des Wassers auf die ersten Sulfurete ¹⁾ untersucht und gefunden, daß dieselben in Wasser sich nicht als solche auflösen, sondern in verschiedene Producte zerfallen, die, da sie verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigen, durch geeignete Behandlung der Lösungen, in welchen sie enthalten sind, sich trennen lassen. Im Allgemeinen zerfallen die Sulfurete in die Oxydhydrate und die Sulfhydrate (Sulfhydräte): durch Einwirkung von Wasser auf das Bariumsulfuret aber entstehen aufer diesen beiden noch bemerkenswerthe, eigenthümliche Verbindungen. Dieselben sind: 1) das krystallisirte Sulfuret, $\text{BaS} + 6\text{HO}$, ein krystallinisches, weißes Pulver, dann aber zwei Oxysulfurete, die als Verbindungen des Baryterdehydrats mit dem sechsfach gewässerten Einfach-Schwefelbarium anzusehen sind: 2) $4(\text{BaO} \cdot 10\text{HO}) + 3(\text{BaS} \cdot 6\text{HO})$, welches als schuppige Krystalle und 3) $(\text{BaO} \cdot 10\text{HO}) + 3(\text{BaS} \cdot 6\text{HO})$, welches als Hexagondodekaëder mit stark abgestumpften Endecken, als sechsseitige Tafeln erscheint. — Was die Polysulfurete der in Rede stehenden Metalle betrifft, so ist bisher nur Weniges darüber bekannt gewesen. Bisulfurete sind von Gay-Lussac vom Strontium ²⁾ und von Herschel vom Calcium ³⁾ entdeckt und beschrieben. Von Verbindungen mit höherem Schwefelgehalt hat Berzelius die Existenz der fünffach geschwefelten Sulfurete festgestellt und angegeben, daß sie nur in Lösungen, aber nicht krystallisirt erhalten werden können. Sehr merkwürdig ist eine Verbindung des Fünffach-Schwefelcalciums mit Kalkerde, welche von

1) Pogg. Ann. LV, S. 430.

2) Berz. Lehrb. II, S. 143.

3) Berz. Lehrb. II, S. 150.

H. Rose ¹⁾ die Formel $\text{CaS}^5 + 5\text{CaO} + 20\text{HO}$ erhalten hat und wahrscheinlich mit den von Herschel ²⁾, von Buchholz und Brandes ³⁾ und Buchner ⁴⁾ erhaltenen und beschriebenen identisch ist (Gmelin II, 196.).

Gewässertes Einfach-Schwefelbarium.

Diese zuerst von H. Rose ⁵⁾ erhaltene Verbindung konnte, aufser nach dem von diesem angegebenen Verfahren, nicht allein aus der wässrigen Lösung des Dreifach-Schwefelbariums erhalten werden, sondern sie resultirte immer neben anderen Sulfureten, wenn Einfach-Schwefelbarium mit Wasser und weniger als drei Aequivalenten Schwefel gekocht und die Lösung verdunstet wurde.

Zuerst beobachtete ich diese Verbindung unter den Producten, welche aus einer Lösung des auf trockenem Wege erhaltenen Trisulfurets erhalten werden.

Zur Untersuchung indessen verwendete ich Krystalle, welche ich ziemlich grofs und rein bekam, als ich 5 Theile Einfach-Schwefelbarium mit 1 Theil Schwefel (d. i. von beiden ungefähr ein Aequivalent) mit Wasser kochte und die Lösung im Vacuum verdunsten liefs.

Schon gleich zu Anfang krystallisirte aus dieser gelblich rothen Lösung eine weifse blättrige Masse aus, die sich bei weiterem Verdunsten bedeutend vermehrte. Als sich eine ziemliche Partie davon gebildet hatte, wurde die Schale hervorgenommen und die gelbe Mutterlauge abgegossen, welche letztere zum weiteren Verdunsten wieder unter den Recipienten gebracht wurde. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser abgespritzt und zwischen Fliefspapier getrocknet. Es gelang indessen nicht sie völlig farblos zu erhalten; sie behielten (durch Verunreinigung von Poly-

1) Pogg. Ann. Bd. LV, S. 436.

2) *Ann. de chim. et phys.* XIV, p. 353.

3) Schweig. Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XXII, S. 43.

4) Ebend. Bd. XVI, S. 397.

5) Pogg. Ann. Bd. LV, S. 424.

Poggendorff's Annal. Bd. CXII.

sulfuret) immer einen Stich ins Gelbe, welcher durch Liegen an der Luft sich vermehrte.

Die Krystalltäfelchen waren sehr dünn. Ihre Dicke betrug etwa $\frac{1}{4}$ Millim. Es waren sechsseitige sehr niedrige Säulen mit gerade aufgesetzter Endfläche, welche letztere im Verhältniß zu den Prismenflächen sehr große Ausdehnung zeigte. Die Säulenkanten schienen durch verschiedene Flächen abgestumpft zu seyn, so daß die Tafelchen theilweis kreisrund erschienen. Sie waren vollkommen spaltbar nach der Endfläche, wenig deutlich nach den Prismenflächen. Auf der Endfläche zeigte sich Perlmutter-, auf den Prismenflächen Fettglanz. Sie waren meistens in Gruppen, theilweis in concentrischen zusammengewachsen.

Die Tafelchen waren farblos und durchsichtig, durch anhaftende Mutterlauge aber gelblich gefärbt. Es war höchst schwierig, dieselbe zu entfernen. Durch Waschen weder mit kaltem Wasser noch mit Alkohol gelang dies vollkommen, und in absoluter Reinheit sie zu erhalten, schien unmöglich.

Im Glaskölbchen erhitzt, entwickelte sich viel Wasser, dann Schwefelwasserstoff und Spuren von Schwefel (letzterer in Folge der Verunreinigungen). Es blieb ein weißer, undurchsichtiger Rückstand, der die anfängliche Form der Krystalle beibehalten hatte. Derselbe entwickelte mit salzsaurem Wasser übergossen viel Schwefelwasserstoff, löste sich indessen nicht völlig auf, sondern es blieb ein ziemlich starker, weißer, pulveriger Rückstand.

Die Blättchen selbst lösten sich nur langsam in Wasser auf zu einer Anfangs klaren Lösung, die wohl eigentlich farblos, aber von den Verunreinigungen von Polysulfuret schwach gelblich gefärbt war. Für sich gekocht entwickelte die Lösung keinen Schwefelwasserstoff, eine frisch-bereitete zeigte auch auf Zusatz von Manganchlorürlösung keine Schwefelwasserstoffentwicklung (oder nur äußerst geringe Spuren davon), doch trat dieselbe nach einiger Zeit wohl, wenn auch schwach, ein. Mit Salzsäure versetzt, zeigte sich eine stürmische Entbindung von Schwefelwasserstoff

ohne dafs sich dabei eine auch nur einigermafsen bedeutende Trübung von Schwefel zeigte.

I. 0,4934 Grm. davon wurden in einem Porcellantiegel, durch dessen durchbohrten Deckel mittelst eines Porcellanrohrs ein Wasserstoffstrom in das Innere geleitet wurde, stark geglüht bis zum constanten Gewicht. Vor jedem abermaligen Anheizen wurde etwas Schwefel in den Tiegel geworfen. Die Masse wog dann 0,299 Grm. Dieser Rückstand löste sich in luftfreiem Wasser und Salzsäure zu einer klaren Lösung, die durch Stehen an der Luft milchig wurde. Es war also reines Einfach-Schwefelbarium. Unter der Annahme, die durch eine Analyse (II.) bestätigt wurde, dafs in den Krystallen das erste Sulfuret und kein Oxydsulfuret enthalten, entsprechen die 0,299 Grm. Rückstand 60,60 Proc. Ba S. Ist die Differenz Wasser, so bestehen die Krystalle aus 60,60 Proc. Ba S und 39,40 Proc. HO, Zahlen, welche der Formel $\text{BaS} + 6\text{HO}$, welche 61,04 Proc. Ba S und 38,96 Proc. HO verlangt, entsprechen.

II. 1,1063 Grm. wurden in einer Kugelhöhre in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlor behandelt. Das unlösliche Gemenge von Schwefel und schwefelsaurem Baryt wog 0,8937 Grm. und bestand aus 0,0037 Grm. Schwefel und 0,890 Grm. $\text{BaO SO}^3 = 0,5235$ Grm. Ba = 0,1226 Grm. S. In dem Filtrat wurde durch Chlorbarium noch ein Niederschlag von 0,055 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ erzeugt = 0,0076 Grm. S.

0,5235 Grm. Barium entsprechen 47,32 Proc.

0,1339 „ Schwefel „ 12,10 „

Es verhält sich danach in Aequivalenten Ba : S = 1 : 1,09, also ist wirklich Einfach-Schwefelbarium in den Krystallen enthalten. Dafs etwas zu viel Schwefel gefunden ist, liegt daran, dafs die Verunreinigung durch Polysulfuret schlechterdings nicht zu vermeiden ist.

III. Es wurden ferner 0,3496 Grm. zur Wasserbestimmung nach Art der organischen Elementaranalyse verwendet. Die Chlorcalciumröhre absorbierte 0,1345 Grm. Wasser = 38,47 Proc.

Also sind in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba 1 = 68,56	49,48	49,02	47,32	—
S 1 = 16	11,56	11,58	12,10	—
HO 6 = 54	38,96	39,40	—	38,47
	100,00.			

Es ist diese weisse Verbindung demnach $\text{BaS} + 6\text{HO}$, welches schon von H. Rose ¹⁾ als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten und beschrieben ist. Ausser den schon von H. Rose angegebenen Eigenschaften habe ich an dieser Substanz die Fähigkeit bemerkt, in sechsseitigen Täfelchen zu krystallisiren. Die grösseren Krystalle halten sich einige Zeit, aber nicht lange, an der Luft. Das Pulver wurde auch bei mir schnell gelb (selbst in verschlossenen Gefässen), durch *längeres* Liegen an der Luft, in Folge von Oxydation, weifs.

Dieses $\text{BaS} \cdot 6\text{HO}$ wird nach H. Rose erhalten aus der Lösung des Einfach-Schwefelbariums. Ausserdem bekommt man es immer sowohl aus einer Lösung des auf trockenem Wege erhaltenen Dreifach-Schwefelbariums, als auch einer Lösung von Einfach-Schwefelbarium mit weniger als drei Aequiv. Schwefel in Wasser — ausser anderen, weiter unten zu beschreibenden Producten (warum es nicht entsteht, wenn drei und mehr Aequiv. Schwefel angewendet werden, wird sich weiter unten ergeben). Es krystallisirt unter allen Producten, die aus solchen Lösungen krystallisiren, am ersten heraus, ist also von diesen am wenigsten löslich. Es ist in Wasser löslich und zwar in heissem mehr, als in kaltem. Wird es mit Alkohol gekocht, so löst sich Nichts auf, doch entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff.

Um festzustellen, wie sich dieses Sulfuret bei erhöhter Temperatur verhält, wurde eine Probe möglichst trocken in ein Glaskölbchen gebracht und dasselbe in einem Oelbad mit eingesenktem Thermometer erhitzt. Bei 100° zeigte sich ein geringer Anflug, von hygroskopischem Wasser her-

1) Pogg. Ann. Bd. LV, S. 424.

rührend. Dann veränderte sich an dem Aussehen der Substanz nichts bis zu einer Temperatur von 300° , bei welcher mit Erhitzen aufgehört wurde. Es war bis dahin sehr allmählich Wasser fortgegangen, denn es zeigte sich von Zeit zu Zeit ein geringer Anflug. Bei höherer Temperatur zwischen 250° und 300° war Schwefelwasserstoff nachweisbar. Dann wurde in einem Luftbade weiter erhitzt: Ueber 300° , bis etwa 350° , trat nun ein bedeutenderer Anflug von Wasser auf, auch zeigte sich viel Schwefelwasserstoff. Als darauf die Probe über freiem Feuer erhitzt wurde, liefs sich unter dem Fortgehenden kein Wasser mehr bemerken, wohl aber Schwefelwasserstoff und Schwefel. Der Rückstand war gelblich geworden, wurde aber durch starke Hitze weifs. Er löste sich weder in Wasser noch Salzsäure völlig, mit letzterer übergossen, entwickelte er Schwefelwasserstoff. Das in Salzsäure Unlösliche erwies sich als schwefelsaurer Baryt. In dem klaren schwefelwasserstofffreien Filtrat entstand durch Behandeln mit Chlor eine geringe Trübung von schwefelsaurem Baryt, ein Beweis, dafs noch eine Säure des Schwefels aufser Schwefelsäure vorhanden ist, wahrscheinlich schweflige Säure.

Hieraus geht hervor, dafs das Krystallwasser bei Temperaturen zwischen 100° und etwa 350° theils als solches langsam fortgeht, theils zersetzend auf das Sulfuret einwirkt. Von Regnault ¹⁾ ist nachgewiesen, dafs freies Wasser auf das Sulfuret des Bariums in der Hitze so einwirkt, dafs sich schwefelsaurer Baryt bildet, während freies Wasserstoffgas fortgeht. Das Krystallwasser aber scheint doch anders einzuwirken; freilich bildet sich auch schwefelsaurer Baryt, aber erstens wird das Wasser hier nicht so zersetzt, dafs sich freier Wasserstoff bildet, sondern derselbe verbindet sich mit einem Theile des Schwefels zu Schwefelwasserstoff, und zweitens sind Beweise vorhanden, dafs sich aufser der Schwefelsäure noch eine Säure des Schwefels bildet, wahrscheinlich unterschweflige Säure. Darauf deutet der Umstand hin, dafs beim stärkeren Erhitzen freier Schwe-

¹⁾ *Ann. de chim. et phys. T. LXII, p. 386.*

fel aus der vorher längere Zeit bei Temperaturen unter 350° erhitzten Substanz sich entwickelte, und in dem geglühten Rückstand schweflige Säure nachgewiesen werden konnte. Nach Rammelsberg ¹⁾ entsteht durch Glühen aus dem unterschwefligsauren Baryt, indem Schwefel fortgeht, Einfach-Schwefelbarium, schwefligsaurer Baryt und schwefelsaurer Baryt. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, daß in der bei niedrigeren Temperaturen erhitzten Substanz unterschweflige Säure vorhanden ist, die sich bei stärkerer Hitze mit Baryt in der von Rammelsberg angegebenen Weise zersetzt. Der anfänglich entstehende Schwefelwasserstoff mag sich mit unzersetztem Sulfuret zu Sulfhydrat vereinigen, bei höherer Temperatur aber wieder ausgetrieben werden. Da ein Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff aus der Substanz fortgeführt wird, so muß sich kaustische Baryterde bilden und zwar mehr, als durch die entstehenden Säuren des Schwefels zu neutralen Salzen gebunden werden kann.

Aus dem Ganzen geht hervor, daß der Proceß, welcher durch die Einwirkung der Hitze auf das krystallisirte Einfach-Schwefelbarium veranlaßt wird, sehr verwickelter Natur seyn muß, und ich wage nicht eine Formel aufzustellen, die ihn zu erklären im Stande wäre.

Ein eigenthümliches Verhalten beobachtete ich, als ich dieses gewässerte Sulfuret mit rauchender Salpetersäure oxydirte und den entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte. Das saure, klare Filtrat nämlich gab mit Schwefelsäure sowohl als mit Chlorbarium (in beiden Fällen geringe) Niederschläge. Da ich Anfangs glaubte, der durch Chlorbarium entstehende sey weiter Nichts, als schwerlöslicher salpetersaurer Baryt, so verdünnte ich mit Wasser; aber auf Zusatz von vielem Wasser verschwand die Trübung nicht. So absurd dieses Verhalten erscheint, so läßt sich seine Existenz nicht leugnen. Denn mehrmalige Wiederholungen mit absolut reinen Reagentien und Gefäßen überzeugten mich, daß ich nicht geirrt hatte. Ich oxydirte eine größere Menge mit rauchender Salpetersäure und theilte

1) Pogg. Ann. Bd. LVI, S. 300.

das von dem entstandenen schwefelsauren Baryt getrennte klare Filtrat mittelst Maafsgefäßen in zwei gleiche Volumtheile, fällte in dem einen mit Schwefelsäure, in dem andern mit Chlorbarium und wog beide Niederschläge, wobei sich herausstellte, dafs sie zwar gering, aber annähernd gleich schwer waren. Der durch Schwefelsäure entstandene wog 0,0135 Grm., der durch Chlorbarium erhaltene 0,012 Grm. Beide waren, so weit es sich erkennen liefs (und es ist auch wohl nicht anders möglich), schwefelsaurer Baryt.

Es scheint, als ob ein geringer Theil des durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen schwefelsauren Baryts in dem salpetersauren Wasser gelöst bleibt und erst durch Schwefelsäure oder Chlorbarium, vielleicht auch noch durch andere Substanzen, veranlafst wird, sich unlöslich abzuscheiden.

Orangegelbe, prismatische Krystalle.

Als eine Lösung von Dreifach-Schwefelbarium verdunstet wurde, schossen, nachdem die Ausscheidung der sechseitigen Täfelchen von $\text{BaS} + 6\text{HO}$ aufgehört hatte, zugleich mit tiefer roth gefärbten Krystallgruppen, von denen weiter unten die Rede seyn wird, hellorangefarbene gröfsere prismatische Krystalle an. Dieselben waren theilweise von den rothen Warzen ganz umhüllt, theilweise auf und an dieselben gewachsen.

Als diese orangegelben Prismen im Glaskölbchen erhitzt wurden, trat gleich zu Anfang Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel auf. Der Rückstand färbte sich anfangs tiefer roth, später weifs, ohne zu schmelzen.

Die Verbindung löste sich leicht in Wasser auf zu einer hellgelben klaren Flüssigkeit, die sich bald trübte. Durch Salzsäure wurde die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die Abscheidung von Schwefel, welcher die Flüssigkeit weifs und milchig machte, veranlafst. Nachdem durch schnelles Kochen der Schwefelwasserstoff völlig vertrieben war, wurde klar filtrirt und mit Chlor behandelt. Es entstand dadurch keine Trübung, ein Beweis, dafs eine Säure des

Schwefels nicht in der Verbindung vorhanden war. Schwefelsaures Manganoxydul erzeugte in der wässerigen Lösung keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

I. 0,494 Grm. davon wurden mit Salpeter und Soda geschmolzen. Der unlöslich zurückbleibende schwefelsaure Baryt wog 0,361 Grm. = 0,2123 Grm. Ba. In dem Filtrat wurden durch Fällung mit Chlorbarium noch 0,289 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ erhalten. Der den vorhanden gewesenen Schwefel enthaltende schwefelsaure Baryt wiegt also 0,650 Grm. = 0,104 Grm. Schwefel.

II. Eine zweite Probe, 0,5927 Grm., ebenfalls durch Salpeter oxydirt, ergab 0,4433 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ = 0,2606 Grm. Ba = 0,0608 Grm. S. Der durch Chlorbarium gefällte $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ wog 0,297 Grm. = 0,0408 Grm. S.

III. 0,3674 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse benutzt. Die Chlorcalciumröhre nahm um 0,1327 Grm. zu = 36,12 Proc. Wasser. Der in dem Schiffchen befindliche Rückstand wurde mit rauchender Salpetersäure noch vollends oxydirt und gewogen. Es waren 0,280 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ = 0,1647 Grm. Ba = 44,83 Proc.

Die Analysen haben in 100 Theilen ergeben:

	I.	II.	III.	Mittel.
Ba	42,80	43,97	44,83	43,87
S	18,06	17,15	—	17,65
HO	—	—	36,12	36,12
				97,64.

Es bleibt ein Verlust = 2,36 Proc. über. Unter der Annahme, daß diese 2,36 Proc. Sauerstoff wären und mit einem äquivalenten Antheil Barium zu Baryt verbunden (an Schwefel kann kein Sauerstoff in dieser Substanz gebunden seyn, wie oben durch den Versuch bewiesen ist), berechnet sich, daß das übrigbleibende Barium zu dem ganzen Schwefel in Aequivalenten = 1 : 3 sich verhält. Dann beständen diese Krystalle aus 36,12 Proc. Wasser, 22,59 Proc. Baryt und 41,29 Dreifach-Schwefelbarium. Danach verhalten sich in Aequivalenten $\text{HO} : \text{BaO} : \text{BaS}^3 = 4,013 :$

0,303:0,354, oder nahe zu $= 80:6:7$. Es wäre die Substanz also



oder



		Berechnet.	Gefunden.
BaO	6 411,36	23,02	22,59
BaS ³	7 815,92	40,09	41,29
HO	80 720	36,89	36,12
		<hr/> 10000.	<hr/> 100,00.

Diese Formel hat indessen nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich. Zunächst ist sie auf das complicirteste zusammengesetzt. Denn ist es gewagt, ein mit Krystallwasser versehenes Trisulfuret, und wenn auch nur in Verbindung mit andern Körpern, anzunehmen, so lange es nicht dargestellt ist. Es hat mir trotz dahinzielender Versuche nicht gelingen wollen, ein aus Lösungen krystallisirtes Dreifach-Schwefelbarium isolirt zu erhalten. Es liefse sich auch nicht gut erklären, woher der Sauerstoff in diese Verbindung gekommen wäre. Eine Zersetzung des Wassers läßt sich nicht annehmen, weil dann sich Sulfhydrat nachweisen lassen müßte, dieses aber nicht gelingt. Es ist auch nicht gut möglich, daß derselbe aus der atmosphärischen Luft herühre, da dieselbe während des Verdunstens fast durchaus abgehalten ist. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wirkt auch anders auf diese Lösungen ein, indem er, selbst in den kleinsten Mengen zugeführt, außer dem Barium auch Schwefel oxydirt zu unterschwefligsaurem Baryt, welcher in Nadelchen herauskrystallisirt.

Ich hielt es vielmehr anfangs für wahrscheinlich, daß ich in den Analysen, die ich vermittelst Oxydation durch Salpeter gemacht hatte, eine geringe Menge Schwefel verloren hätte. Nimmt man an, der Verlust sey Schwefel, so beständen die orangegelben Krystalle nach meinen Analysen aus

im Mittel		berechnet
44,15	Ba 1 = 68,56	44,35
19,73	S 2 = 32	20,71
36,12	HO 6 = 54	34,94
100,00		100,00

und es wäre die Formel $\text{BaS}^2 + 6\text{HO}$ diejenige, welcher die gefundenen, resp. angenommenen Zahlen am meisten entsprächen.

Wiewohl indessen die so angenommenen Zahlen zu der Formel $\text{BaS}^2 + 6\text{HO}$ ziemlich stimmen, und wiewohl nach den Angaben von Herschel und Gay-Lussac über die Bisulfurete des Calciums und Strontiums die Existenz eines Zweifach-Schwefelbarium nicht unwahrscheinlich war, so hielt ich es doch für nöthig, weitere Analysen zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung zu machen.

Ich stellte mir daher (denn die Proben, die mir von der ersten Darstellung noch übrig waren, waren sehr schnell, trotzdem sie in einem Glasröhrchen eingeschmolzen waren, verdorben) von Neuem aus einer Auflösung des Trisulfurets reine Krystalle von dieser Substanz dar, und verwendete einen Theil derselben sofort zu folgenden Analysen.

IV. 0,1815 Grm. wurden in wässriger Lösung mit Chlor behandelt. Gefunden wurden 0,002 Grm. freier Schwefel 0,1395 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,082$ Grm. $\text{Ba} = 0,0191$ Grm. S und 0,085 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,0117$ Grm. S.

V. Ferner wurde in einer Probe $= 0,1534$ Grm. nach Art der Elementaranalyse das Wasser bestimmt. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,0545 Grm. Wasser.

VI. Dann wurden von Neuem diese Krystalle bereitet, mit der größten Schnelligkeit und äußerster Sorgfalt die reinsten ausgelesen und davon 0,7192 Grm. sofort zur Behandlung mit Chlor verwendet. Es wurde erhalten 0,0135 Grm. freier Schwefel, und 0,555 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,3265$ Grm. $\text{Ba} = 0,0762$ Grm. S, dazu 0,2975 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,0408$ Grm. S.

In den letzten vier Analysen sind in 100 Theilen gefunden:

	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
Ba	44,83	45,23	—	45,39	45,15
S	—	18,12	—	18,14	18,13
HO	36,12	—	35,53	—	35,83
					99,11

Der sich nun ergebende geringe Verlust von 0,89 Proc. ist gewiß nicht die Folge vom Vorhandenseyn von Sauerstoff. Vielmehr ist aller Grund vorhanden denselben auf Rechnung des Umstandes zu schreiben, daß die Substanz so sehr leicht verwittert.

Die gefundenen Zahlen entsprechen am besten der Formel $\text{Ba}^4 \text{S}^7 + 25 \text{HO}$ oder $3(\text{BaS} \cdot 6 \text{HO}) + (\text{BaS}^4 \cdot \text{HO}) + 6 \text{HO}$, welche in 100 Theilen verlangt:

Ba	4 = 274,24	44,87
S	7 = 112	18,32
HO	25 = 225	36,81
		<hr/> 100,00.

Ich entscheide mich für die letzte Formel, welche erstens das vor den anderen voraus hat, daß die gefundenen Zahlen sehr annähernd zu ihr stimmen, zweitens, daß sie weniger complicirt ist, und drittens, daß man nach ihr die Substanz ansehen kann als eine Doppelverbindung zweier Substanzen, welche einzeln darstellbar sind. Berücksichtigt man dazu den Umstand, daß diese Krystalle mit einer solchen Schnelligkeit verwittern, daß also der Wassergehalt sehr leicht zu niedrig gefunden werden kann, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, daß die letzte Formel die richtigere ist.

Den orangegelben Krystallen wird also die Formel

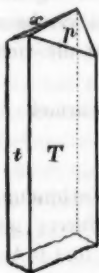


zuerkannt. Es ist demnach die Substanz eine Verbindung von 3 Aequivalenten des gewässerten Protosulfurets mit einem Aequivalent des gewässerten Tetrasulfurets und 6 Aequivalenten Wasser. Für die Ansicht, daß diese Substanz

eine Doppelverbindung aus $\text{BaS} \cdot 6\text{HO}$ und $\text{BaS}^4 \cdot \text{HO}$ sey, spricht der Umstand, daß dieselbe aus einer Lösung des Trisulfurets immer dann anzuschiefen pflegt, nachdem das $\text{BaS} \cdot 6\text{HO}$ eben aufgehört und das $\text{BaS}^4 \cdot \text{HO}$ eben angefangen hat herauszukrystallisiren.

Ich kann unmöglich nach den vielen ziemlich übereinstimmenden Analysen der Substanz die Formel $\text{BaS}^2 \cdot 6\text{HO}$ geben, da die Differenz beim Schwefel zu groß ist, als daß man sie den unvermeidlichen Fehlern bei der Analyse zuschreiben könnte. Also sind diese orangegelben Krystalle auch nicht analog den Gay-Lussac'schen und Herschel'schen Bisulfureten. Aus einer Auflösung von 1 Aequiv. BaS und 1 Aequivalent S in Wasser ist das Bariumbisulfuret, wie mich ein Versuch lehrte, nicht darstellbar. Auch auf eine Art und Weise, die derjenigen der Darstellung der Gay-Lussac'schen und Herschel'schen Bisulfurete analog ist, ist es nicht zu erhalten. Vielleicht ist es möglich, daß die Verbindungen von Gay-Lussac und Herschel dieser von mir dargestellten Bariumverbindung analog zusammengesetzt sind. Ich hatte daher die Absicht, eine Revision dieser Bisulfurete vorzunehmen, bin aber noch nicht dazu gekommen.

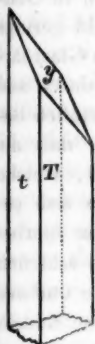
Die Krystalle dieser orangegelben Verbindung gehören dem klinorhombischen System an. Etwas durchaus Genaues kann ich über die Krystallform nicht beibringen. Zwei Umstände verhindern eine genaue Messung, einmal die Un-



ebenheit der Flächen, die bis zur Rauheit geht, und dann die große Unhaltbarkeit der Krystalle. Die Krystalle sind ziemlich groß (bis zu einem Zoll lang), aber höchst selten gut ausgebildet. An Flächen habe ich beobachtet: die Prismenflächen T und t , eine vordere p , und eine hintere x schiefe Endfläche und noch eine bedeutend schärfere Endfläche y , von der sich aber nicht feststellen liefs, ob sie vorn oder hinten lag, da sie nur in Combination mit dem Prisma erschien.

Die Messungen gaben nicht sehr übereinstimmende Resultate. Ich gebe die ungefähren Mittel mehrerer Winkelbestimmungen an:

$$\begin{array}{lll} T : T = 81^\circ; & T : t = 99^\circ; & T : p = 110^\circ; \\ t : x = 104^\circ & p : x = 127^\circ 46'; & T(t) : y = 121^\circ. \end{array}$$



Die Prismenflächen sind ziemlich eben und bei ganz frischen Krystallen auch leidlich glänzend; es ergaben sich auch hier die Bestimmungen am übereinstimmendsten. Die beiden schiefen Endflächen p und x sind ebenfalls ziemlich glänzend (ich beobachtete sie nur an einem einzigen Krystall). Die Fläche y ist sehr rauh. Die Andeutung einer Fläche, welche die scharfe Prismenkante abstumpft, liefs sich auch noch erkennen.

Ich habe keine Spaltbarkeit nach irgend einer Fläche bemerkt; der Bruch war muschlig, und zeigte sich auf den frischen Bruchflächen Wachsglanz.

Die Farbe der Krystalle erscheint schön orangegelb; die Mischung von Roth und Gelb ist aber, wie sich bei genauerer Untersuchung erkennen läfst, die Folge von Dichroismus. Sie lassen das Licht gelb durch, reflectiren es aber hellroth. Freilich ist der Dichroismus nicht so deutlich, als bei dem Vierfach-Schwefelbarium, aber unverkennbar.

Die Verbindung löst sich mit gelber Farbe klar auf (eine concentrirte Lösung erscheint orange, erhitzt, aber tiefer roth), doch wird sie beim Stehen an der Luft bald durch eine weiße Substanz (jedenfalls unterschwefligsaurer Baryt) getrübt. Schwefelsaures Manganoxydul erzeugt darin keine Schwefelwasserstoffentwicklung, wohl aber Salzsäure unter Entfärbung und Abscheidung von Schwefel.

Diese krystallisirte Schwefelverbindung ist von allen am unhaltbarsten. Beim Liegen an der Luft überziehen sich die Krystallflächen schnell mit einer gelblich weissen pulverförmigen Substanz. Im Laufe der Zeit zeigen sich (auch in von der Luft abgesperrten Räumen) förmliche Aus-

wüchse auf den ursprünglichen Flächen. Es entsteht dabei unterschwefligsaurer Baryt. Nach längerer Zeit sind die Krystalle durch und durch in weiße Pseudomorphosen umgewandelt, die aus lauter kleinen Kryställchen von unterschwefligsaurem Baryt bestehen. Die Unhaltbarkeit erstreckt sich so weit, daß sich ihr selbst durch Einschmelzen in Glasröhrchen nicht vorbeugen läßt. Es war eine nicht geringe Menge dieser Substanz in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen im Laufe von noch nicht dreiviertel Jahren durch und durch in unterschwefligsauren Baryt und wahrscheinlich Bariumsulfhydrat umgewandelt. Es war unmöglich, daß die Oxydation auf Kosten der geringen Menge Luft, welche sich ursprünglich in dem Glasröhrchen befand, vor sich gegangen wäre; vielmehr scheint das Krystallwasser hierbei eine Rolle zu spielen. Ein paar größere Krystalle schienen in ihrem eigenen Krystallwasser zerflossen zu seyn und aus der zerflossenen Masse waren nicht eben sehr kleine Nadeln von unterschwefligsaurem Baryt herauskrystallisirt.

Um das Verhalten der Krystalle in der Hitze festzustellen, wurde eine Probe im Glaskölbchen im Wasserbade erhitzt. Schon weit unter 100°C . traten bedeutende Mengen von Wasser auf, aber kein Schwefelwasserstoff. Nachdem dieselbe Probe sodann längere Zeit in einem Luftbade bei 100° bis 110°C . erhitzt war, wurde das am kältern Theil angesammelte Wasser fortgeschafft und nun die Temperatur gesteigert. Es trat kein nachweisbares Wasser, noch sonst ein Zersetzungsproduct auf bis zu einer Temperatur von 230° , bei welcher Spuren von Schwefelwasserstoff Bleizuckerpapier schwärzten. Doch wurde das Auftreten von Schwefelwasserstoff während der Steigerung der Temperatur schwächer und hörte, als dieselbe auf 280° gelangt war, ganz auf. Bei 295° trat wieder Schwefelwasserstoff auf und ebenso bei höherer Temperatur. Die Substanz selbst war bei 100° bis 110° dunkelorange gefärbt, wurde aber, je höher die Temperatur stieg, heller gelb. Als hierauf in freier Flamme erhitzt wurde, trat kein Wasser, kein Schwefelwasserstoff, wohl aber schweflige Säure und Spuren von Schwefel auf. Der Rückstand

wurde schnell weiß, er bestand nach Beendigung der Operation aus Schwefelbarium, schwefelsaurem Baryt und wahrscheinlich schwefligsaurem Baryt. Aus alle diesem geht hervor: diese orangefarbene Verbindung entläßt einen Theil ihres Krystallwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 100° leicht. Ein anderer Theil wirkt auf das Ba^4S^7 ein und bildet jedenfalls unterschwefligsauren Baryt und Schwefelwasserstoff, welcher letzterer sich mit weiterem BaS zu Sulphydrat verbindet. Das Sulphydrat entläßt zunächst bei Steigerung der Temperatur seinen Schwefelwasserstoff, und der unterschwefligsaure Baryt zersetzt sich bei Rothgluth in Schwefelbarium, schwefelsauren Baryt und schwefligsauren Baryt. (Rammelsberg)¹⁾.

Es war nicht unwahrscheinlich, daß dieses Sulfuret des Bariums direct durch Auflösen von 1 Aequiv. Einfach-Schwefelbarium mit etwa 1 Aequiv. Schwefel in Wasser und Abdampfen erhalten werden könne. Ich mischte daher in der Hoffnung auf diesem Wege leichter zu dieser auf dem bisher beschriebenen nur in geringer Quantität zu erhaltenden Verbindung zu gelangen, 5 Thl. des ersten Sulfurets mit einem Theile Schwefel, löste das Gemisch unter Kochen in Wasser²⁾ und brachte die filtrirte, rothe Flüssigkeit unter die Luftpumpe. Es krystallisirten zu Anfang die sechsseitigen Täfelchen heraus, welche ich auf S. 209 ff. beschrieben habe. Die von diesen abgessene Mutterlauge liefs beim Verdunsten im Vacuum aber keine dieser orangefarbenen prismatischen Krystalle anschieszen, sondern nur das gewässerte Einfach-Schwefelbarium und das weiter unten zu beschreibende Vierfach-Schwefelbarium. Ein zweiter in derselben Weise ausgeführter Versuch führte zu demselben negativen Resultat.

Es scheint demnach, als ob diese Verbindung nur unter ganz besonderen Verhältnissen entstände, vielleicht nur in der Lösung des auf trockenem Wege erhaltenen Dreifach-Schwefelbariums. So oft ich auch eine Lösung dieses letz-

1) Pogg. Ann. Bd. LVI, S. 300.

2) Siehe S. 209.

teren Sulfurets unter der Luftpumpe verdunstete, erhielt ich immer wenigstens Andeutungen dieser orangegelben Krystalle.

Ob sich dieses Sulfuret in Wasser umkrystallisiren läßt, oder ob es sich nicht vielmehr in die in ihm angenommenen Schwefelverbindungen: $\text{BaS} \cdot 6\text{HO}$ und $\text{BaS}^{\cdot} \cdot \text{HO}$ spaltet, habe ich noch nicht untersuchen können, da mir bisher nur geringe Mengen zu Gebote standen.

Die Untersuchung der Schwefelverbindungen der Erdalkalimetalle hat deshalb große Schwierigkeiten, weil sie eine so große Empfindlichkeit gegen den Einfluß der Atmosphäre zeigen. Von allen aber bietet die in Rede stehende die größten Schwierigkeiten wegen ihrer Unbeständigkeit dar. Dazu erhält man sie immer nur in kleinen Partien; eine Ansammlung größerer Partien ist aber nicht möglich, da in dem Augenblick, wo man eine Partie erhält, eine kurz vorher erhaltene schon verdorben ist.

Vierfach - Schwefelbarium.

Als eine Lösung von dem auf trocknen Wege bereiteten Dreifach-Schwefelbarium verdunstet wurde, schossen, schon während noch die letzten Partien des $\text{BaS} \cdot 6\text{HO}$ herauskrystallisirten, vorzugsweise aber, nachdem die Ausscheidung dieses Sulfurets aufgehört hatte, zugleich mit den im Vorgehenden beschriebenen orangefarbenen Krystallen tieferroth gefärbte, halbkugelige Krystallgruppen an. Eine solche Gruppe hatte einige Aehnlichkeit mit der Frucht einer Walderdbeere, und wenn man die Mutterlauge aus der Schale, in welcher die Gruppen herauskrystallisirt waren, eben abgegossen hatte, so erschienen dieselben so arrangirt, daß das Ganze einer, mit Walderdbeeren gefüllten Schale täuschend ähnlich sah. Die Gruppen wurden nicht immer rein von anderen Verbindungen erhalten; theils zeigten sich auf ihrer Basis Nadelchen von unterschwefligsaurem Baryt fest eingewachsen, theils waren die beiden oben beschriebenen Sulfurete mit ihnen verwachsen.

Im Glaskölbchen erhitzt entliefen diese Gruppen Wasser,

Schwefelwasserstoff und Schwefel, bei stärkerer Hitze blähen sie sich auf und schmolzen dann zu einer dunkelschwarzen, leicht flüssigen Masse (und während dieses Momentes ging der meiste Schwefel fort), die bei Fortsetzung des Erhitzens fest wurde. Nach dem Erkalten stellte der Rückstand eine gelblich grüne Leber dar, welche an den heissesten Stellen weiß geworden war.

Sie lösten sich in Wasser mit rother, bei Kochhitze tief braunrother Farbe auf zu einer klaren Lösung, die auf Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff zeigte, wohl aber auf Zusatz von Salzsäure unter Entfärbung und massenhafter Ausscheidung von Schwefel. Nachdem aus der salzsauren Lösung durch Kochen der Schwefelwasserstoff völlig vertrieben war, wurde klar filtrirt und das Filtrat mit Chlor behandelt, wodurch indessen keine Trübung entstand. Demnach war in der Substanz weder Sulfhydrat noch eine Säure des Schwefels, wohl aber Polysulfuret.

I. Es wurden die möglichst reinsten der Gruppen ausgesucht und sofort 1,361 Grm. mit Salpeter und Soda geschmolzen. Unlöslich blieben 1,138 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,6694$ Grm. Ba. Dann fielen noch 3,044 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$, 4,182 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ enthalten 0,5741 Grm. S.

II. 0,943 Grm. wurden in einem Porcellantiegel unter Wasserstoff stark geglüht bis zum constanten Gewicht. Zurück blieben 0,559 Grm. reines Einfach-Schwefelbarium $= 0,4532$ Grm. Ba.

III. 1,119 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse verwendet. Die vorgelegte Chlorcalciumröhre absorbirte 0,093 Grm. HO.

IV. 0,708 Grm. wurden mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Unlöslich blieben 0,567 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,3335$ Grm. Ba. Die Schwefelbestimmung fiel viel zu niedrig aus, jedenfalls, weil sich in Folge der Heftigkeit der Oxydation etwas Schwefelsäure verflüchtigt hatte.

V. 0,604 Grm. wurden hierauf möglichst vorsichtig in einem geräumigen und langhalsigen Kolben mit rauchender

Salpetersäure behandelt. Unlöslich blieben 0,484 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,2847$ Grm. Ba. Durch Chlorbarium fielen noch 1,247 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$; 1,731 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,2384$ Grm. S.

Hiernach sind in 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Ba	49,18	48,06	—	47,11	47,17	47,88
S	42,17	—	—	—	39,47	40,82
HO	—	—	8,31	—	—	8,31
						97,01.

Es läßt sich aus diesen Zahlen keine Formel, die auch nur einigen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit hätte, construiren. Es würde sich verhalten:

$$\text{Ba} : \text{S} : \text{HO} = 1 : 3,66 : 1,32,$$

zudem ist ein Verlust von nahezu 3 Proc. vorhanden. Da es sehr wahrscheinlich war, daß in Folge der Analysen Schwefel verloren gegangen war und möglicher Weise die Proben nicht völlig reine Substanz gewesen waren (Verunreinigungen könnten $\text{BaS} \cdot 6\text{HO}$ und unterschwefligsaurer Baryt seyn), so machte ich noch eine Analyse von so viel wie möglich reiner Substanz, welche nur die Feststellung des Verhältnisses zwischen Barium und Schwefel zum Zweck hatte.

Es wurde eine beliebige Menge in einem zuzustöpselnden Glase mit rauchender Salpetersäure übergossen und schleunigst das Glas verschlossen. Der unlöslich bleibende $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ wog 0,051 Grm., der durch Chlorbarium gefällte aber 0,1567 Grm. Danach verhält sich in der Substanz in Aequivalenten Ba : S sehr annähernd wie 1 : 4.

Die Formel $\text{BaS}^4 \cdot \text{HO}$ verlangt

1 Ba	48,43
4 S	45,21
1 HO	6,36
	<u>100,00.</u>

Die Formel $2 \text{BaS}^4 \cdot 3\text{HO}$ aber

2 Ba 46,94

8 S 43,82

3 HO 9,24.

Fügt man aber bei den obigen Analysen die verlorenen 2,99 Proc. den Procenten des Schwefels hinzu, so erhält man im Mittel

Ba 47,88

S 43,87

HO 8,31

Zahlen, welche der Formel $2\text{BaS}^4 \cdot 3\text{HO}$ am besten entsprechen.

Indessen schien es mir noch bedenklich nur auf eine noch dazu mit sehr wenig Substanz ausgeführte Analyse hin frühere Analysen zu corrigiren und daraus eine Formel herzuleiten. Ich stellte mir vielmehr auf dieselbe Weise wie früher, nur in möglichst größter Quantität, diese Substanz dar, und erhielt sie, wenn auch immer noch durchwachsen mit den anderen Sulfureten, dennoch so, daß sie sich von den letzteren ziemlich trennen liefs.

VI. Es wurden 0,582 Grm. mit Salpeter und Soda geschmolzen. Der unlösliche Theil des Kuchens wog 0,481 Grm. = 0,2829 Grm. Ba. Durch Chlorbarium wurden noch 1,417 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ gefällt. In 1,898 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ sind 0,2614 Grm. S.

VII. Von 0,508 Grm. wurde eine Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse gemacht. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,0395 Grm. Wasser.

VIII. 1,5883 Grm. wurden in einem trocknen Kolben mit luftfreiem Wasser und Salzsäure übergossen und rasch zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht; der zurückbleibende Schwefel auf einem gewogenen Filter gesammelt wog 0,522 Grm. Derselbe im Porcellantiegel verbrannt liefs einen Rückstand von 0,0095 Grm., also waren an Schwefel vorhanden 0,5125 Grm. Der Rückstand bestand jedenfalls aus $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$, denn er nahm, mit rauchender Salpetersäure übergossen, nicht mehr an Gewicht zu; doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß das Barium des-

selben auch in dem anfänglich gewogenen (0,522 Grm.) Schwefel in Form von $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ vorhanden war. Nimmt man indessen an, daß 0,5125 Grm. Schwefel gefunden wären, so ist diess nicht die ganze Menge Schwefel, welche in der Verbindung vorhanden war, sondern die ganze Menge weniger der dem noch zu bestimmenden in der Flüssigkeit als Chlorbarium gelösten Barium äquivalenten Menge. Es ist ausserdem wahrscheinlich, daß bei der Verjagung des Schwefelwasserstoffs eine kleine Menge Schwefel als höher geschwefelter Schwefelwasserstoff mit fortgegangen und auf der anderen Seite wiederum, trotz der Anwendung von luftfreiem Wasser, noch eine mehr oder weniger große Menge Schwefelwasserstoff zersetzt, und so ein Theil des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff zurückgeblieben seyn kann. Hieraus folgt, daß die gewonnenen Resultate mehr oder weniger illusorisch seyn müssen. — Aus der von Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Schwefelsäure 1,276 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ gefällt. Addirt man dazu die 0,0095 Grm. beim Schwefel gefundenen, so sind im Ganzen 1,2855 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,7561$ Grm. $\text{Ba} = 47,61$ Proc. Ba gefunden. 0,5125 Grm. S sind 32,27 Proc., dazu 11,11 Proc. (den Bariumprocenten äquivalent) giebt 43,38 Proc. S .

Hiernach sind in 100 Theilen

			Gefunden			
			VI.	VII.	VIII.	Mittel
Ba	4 = 274,24	47,67	48,61	—	47,61	48,11
S	16 = 256	44,51	44,92	—	43,38	44,15
HO	5 = 45	7,82	—	7,78	—	7,78
			100,04.			

Die gefundenen Zahlen entsprechen demnach am besten der Formel $4 \text{BaS}^4 + 5 \text{HO}$.

Indessen abgesehen davon, daß diese Formel ein nicht eben sehr einfaches Verhältniß von dem Tetrasulfuret zum Krystallwasser darstellt, wagte ich auch deswegen noch nicht eine endgültige Entscheidung über die Formel abzu-

geben, weil ich immer noch fürchtete, nicht ganz reine Substanz unter Händen gehabt zu haben. Ich gab der Vermuthung immer noch Raum, daß ich möglicher Weise Fünffach-Schwefelbarium vor mir hätte, welches nur durch Einfach-Schwefelbarium verunreinigt wäre. Zum wenigsten befürchtete ich, daß ich zu viel Wasser gefunden hätte, daher rührend, daß die Krystallgruppen Mutterlauge einschlössen.

Ich arbeitete daher zunächst darauf hin, nur diese Verbindung in möglichst großen und reinen Krystallen darzustellen: ich versuchte, ob sie sich nicht umkrystallisiren ließen. Ich stellte mir daher zunächst aus Lösungen des Trisulfurets möglichst viel der Gruppen dar, sonderte sie sorgfältig von den zugleich mit herauskrystallisirten anderen Sulfureten, löste sie in luftfreiem Wasser und liefs im Vacuum verdunsten.

Nun schofs die Verbindung in sehr schönen und großen Gruppen an, aus denen theilweis so große Krystallnadeln hervorragten, daß man mit der Lupe wohl eine nähere Beobachtung vornehmen konnte. Doch will ich erst weiter unten eine Beschreibung dieser Krystalle geben. Die Gruppen waren, so weit es sich mit der Lupe erkennen liefs, nicht durch fremde Substanzen verunreinigt, höchstens zeigten sich auf der Basis Nadelchen von unterschwelligsaurem Baryt. Die letzteren wurden sorgfältig abgekratzt und sofort Proben zur Analyse verwendet.

IX. 1,0629 Grm. wurden in wässriger Lösung mit Chlor behandelt. Unlöslich blieben 0,9193 Grm., worin 0,0603 Grm. freier Schwefel und 0,859 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,5053$ Grm. $\text{Ba} = 0,1179$ Grm. S. Durch Chlorbarium fielen noch 2,238 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,3082$ Grm. S.

X. 0,9246 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse verwendet. Die Chlorcalciumröhre nahm um 0,0778 Grm. zu.

XI. 0,789 eben so behandelt, ergaben 0,073 Grm. H.O.

In 100 Theilen ist gefunden:

	IX.	X.	XI.	Mittel.
Ba	47,54	—	—	47,54
S	45,77	—	—	45,77
HO	—	8,41	9,25	8,83
				<u>102,14</u>

Die IX. Analyse überzeugte mich, daß ich es in der That mit *Vierfach-Schwefelbarium* und nicht mit einem höhern Sulfuret zu thun hatte. Die Wasserbestimmungen X. und XI. ergaben aber noch höhere Procente, als die früheren. Freilich waren die Proben dazu genommen, ohne besonders getrocknet zu seyn. Sie waren nur auf Fließpapier getrocknet und es ist daher sehr wahrscheinlich, daß der Ueberschuß von mehr als 2 Proc. auf Rechnung des Umstandes zu schreiben ist, daß die Proben nicht vom hygroskopischen Wasser, resp. eingeschlossener Mutterlauge, befreit waren. Zieht man den Ueberschuß von den Procenten des Wassers ab, so erhält man:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Ba 1 = 68,56	48,43	47,54
S 4 = 64	45,21	45,77
HO 1 = 9	6,36	6,69
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Ich hielt mich überzeugt, daß die Substanz *Einfach gewässertes Vierfach-Schwefelbarium*, $BaS^4.HO$, sey, und diese Ansicht wurde durch spätere Analysen bestätigt.

Ehe ich die Eigenschaften des Vierfach-Schwefelbariums beschreibe, will ich von einer anderen Darstellungsart desselben, als der bisher angegebenen, reden.

Ich hielt es für nicht unwahrscheinlich, daß man die rothen Krystallgruppen nicht allein aus einer Lösung des auf trockenem Wege dargestellten Trisulfurets, sondern auch direct dadurch erhalten könne, daß man Einfach-Schwefelbarium in Wasser löse mit soviel Schwefel, als sich von letzterem nur löste. Ich rieb daher Bariumsulfuret mit Schwefel zu gleichen Theilen in einem Mörser zusammen und übergoss das Gemenge in einem Kolben mit Wasser. Als das Wasser mit dem Gemisch zusammenkam, zeigte sich eine

bedeutende Erhitzung, und das Wasser färbte sich röthlich gelb. Es ist von Berthier (*Annal. de chim. et de phys.* T. XXII, p. 234) angegeben worden, daß die Protosulfurete des Kaliums und Natriums, wenn sie in Wasser gelöst werden, eine bedeutende Wärme entwickeln. Ich fand keine Angabe, daß dasselbe bei der Lösung der analogen Verbindung des Bariums der Fall sey, ein Versuch überzeugte mich indessen, daß wohl eine Temperaturerhöhung beim Uebergießen von trockenem Einfach-Schwefelbarium mit Wasser bemerkbar wird. Aber wenn auch das Bariumsulfuret für sich schon eine Temperaturerhöhung beim Zusammentreffen mit Wasser zeigt, so scheint dennoch, als ob bei der Behandlung eines Gemisches von Schwefelbarium und Schwefel mit Wasser die Erhitzung nicht allein auf Rechnung dieses Umstandes geschrieben werden dürfe, sondern es spielt gewiß die gleichzeitige chemische Vereinigung des Schwefels mit dem Sulfuret zu Polysulfuret eine nicht untergeordnete Rolle. Wenn das auf trockenem Wege erhaltene Trisulfuret, also eine Verbindung, in welcher der Schwefel sich schon in chemischer Vereinigung befindet, mit Wasser übergossen wird, so läßt sich keine Temperaturerhöhung bemerken.

Es wurde dann die Mischung von Schwefelbarium und überschüssigem Schwefel mit Wasser längere Zeit gekocht, bis sich nichts mehr vom Schwefel löste, und die resultierende Flüssigkeit dann heiß filtrirt. Als das klare Filtrat in das kältere Gefäß kam, trübte es sich; doch hörte die Trübung bald auf. Von dieser Trübung wird weiter unten die Rede seyn. Die klare Lösung wurde sodann zur Verdunstung über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht. Es schied sich nun bald an den Wänden des Gefäßes und auf der Oberfläche eine gelbe Substanz aus, worüber weiter unten; außerdem krystallisirten rothe Krystallgruppen heraus, welche den früher erhaltenen vollkommen ähnlich waren. Nachdem die Mutterlauge von denselben abgetropft war, wurden sie auf Fließpapier zum Trocknen gebracht. Die Gruppen waren indessen augenscheinlich nicht rein;

sowohl auf ihrer Basis, als zwischen den Kryställchen auf der Oberfläche zeigte sich eine gelbe Substanz von zarterer Consistenz, doch liefs sich dieselbe theils durch Abkratzen, theils mittelst einer harten Bürste, so schien es wenigstens, entfernen. Von den von der gelben Verunreinigung, so gut es ging, befreiten Krystallgruppen wurden die besten zur Analyse verwendet.

XII. 0,789 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse genommen. Die Chlorcalciumröhre nahm 0,073 Grm. Wasser auf.

XIII. 1,533 Grm. wurden in wässriger Lösung mit Chlor behandelt. Das unlöslich zurückbleibende wog 1,3004 Grm., worin 0,123 Grm. Schwefel und 1,1774 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ = 0,6926 Grm. Ba = 0,1616 Grm. S. Aus dem Filtrat wurden durch Chlorbarium noch 3,3412 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ = 0,4586 Grm. S gefällt.

In 100 Theilen gefunden

	XII.	XIII.	Mittel.
Ba —		45,20	45,20
S —		47,48	47,48
HO 9,25	—	—	9,25
			<u>101,93</u>

Nach Analyse XIII. verhält sich in der angewandten Probe in Aequivalenten Ba : S = 1 : 4,503, es sind also mehr als 4 Aequiv. Schwefel auf 1 Aequiv. Barium gefunden, sehr nahe $4\frac{1}{4}$ Proc.

Indessen machte mich ein Umstand darauf aufmerksam, dafs ich wohl nicht reine Substanz analysirt hätte. Bei der Lösung nämlich in der Kugelhöhre blieb ein nicht eben sehr geringer geblicher Rückstand. Ich hatte geglaubt, derselbe sey weiter nichts, als während der Lösung in Folge von Oxydation entstandener unterschwefligsaurer Baryt, der nur in der gelben Flüssigkeit gelb erschiene. Doch überzeugten mich weitere Analysen, dafs es wirklich eine Verunreinigung gewesen sey (s. S. 245 Anmerk.).

Ich stellte mir nämlich auf dieselbe Weise, wie eben beschrieben, gröfsere Massen von den Gruppen dar, rei-

nigte sie möglichst von der gelben Substanz, löste sie abermals in kaltem Wasser und liefs nun von Neuem im Vacuum verdunsten. Es schossen nun nicht allein sehr schöne und grofse Gruppen, sondern auch einzelne gröfsere prismatische Krystalle an, von denen die besten zu folgenden Analysen verwendet wurden.

XIV. In 0,9465 Grm. wurde, ohne dafs sie vom hygroskopischen Wasser, resp. Mutterlauge, durch besonderes Trocknen befreit waren, nach Art der Elementaranalyse das Wasser bestimmt. Die Chlorcalciumröhre absorbirte 0,075 Grm. Wasser.

XV. 1,7586 Grm. wurden in einer Kugelhöhre zur Behandlung mit Chlor gelöst. Es blieb bei der Lösung nur ein sehr geringer gelber Rückstand. Das unlöslich Zurückbleibende wog 1,765 Grm., worin 0,337 Grm. S und 1,428 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,840$ Grm. $\text{Ba} = 0,196$ Grm. S. Aus dem Filtrat fielen durch Chlorbarium noch 2,012 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,2762$ Grm. S.

XVI. 1,060 Grm. wurden in dem Schiffchen, in welches sie behufs der Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse gebracht wurden, etwas länger als $\frac{1}{4}$ Stunde in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen 100° bis 105° erhitzt. Die Probe wog dann 1,057 Grm. Dann wurde das Schiffchen nebst Inhalt schnell in die Verhrennungsröhre zur Wasserbestimmung gebracht. Die Chlorcalciumröhre nahm um 0,068 Grm. zu.

In 100 Theilen sind

	Berechnet	Gefunden			
		XIV.	XV.	XVI.	Mittel
Ba 1 = 68,56	48,43	—	47,76	—	47,76
S 4 = 64	45,21	—	46,01	—	46,01
HO 1 = 9	6,36	7,92	—	6,41	7,16
					100,93

Es ist also die Substanz $\text{BaS}^+ \cdot \text{HO}$.

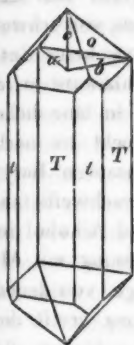
In Analyse XV. ist etwas zu wenig Barium und etwas zu viel Schwefel gefunden, jedenfalls eine Folge der geringen Verunreinigung, die sich bei der Lösung in Wasser

als geringer gelber Rückstand zu erkennen gab (über diese Verunreinigung später). Die Probe zur Wasserbestimmung No. XIV war nicht vom hygroskopischen Wasser resp. Mutterlauge befreit, daher daselbst der Wassergehalt zu hoch gefunden ist; dagegen stimmt in No. XVI, bei welcher die Probe vorher bei 100° getrocknet war, der gefundene Wassergehalt fast genau mit dem theoretisch geforderten.

Ich gehe zunächst zur Beschreibung dieses Sulfurets über.

Das Einfach gewässerte Vierfach-Schwefelbarium wird immer erhalten, wenn Einfach-Schwefelbarium mit Schwefel, gleichviel in welchem Verhältniss, in Wasser gelöst und die Lösung verdunstet wird. Werden auf 1 Aequiv. Schwefelbarium weniger als 3 Aequiv. Schwefel angewendet, so scheiden sich neben Tetrasulfuret auch sechsseitige Täfelchen oder Blättchen von dem Protosulfuret aus; wendet man aber eine Lösung des auf trockenem Wege bereiteten Trisulfurets an, so scheiden sich ausser diesen beiden Sulfureten noch die orangegelben prismatischen Krystalle aus, die man als eine Verbindung jener beiden ansehen kann. Am reinsten erhält man es, wenn man genau 1 Aequiv. Schwefelbarium mit 3 Aequiv. Schwefel, d. i. 7 Gewichtstheile Schwefelbarium mit 4 Gewichtstheilen Schwefel mischt und deren Lösung in Wasser verdunsten lässt. Mischt man aber mehr als 3 Aequiv. Schwefel oder gar einen Ueberschuss mit dem Sulfuret, so scheidet sich aus deren Lösung zugleich mit dem Tetrasulfuret noch freier Schwefel aus, wie ich weiter unten zeigen werde. Ohne Zweifel wird man es auch erhalten neben unterschwefligsaurem Baryt, wenn man Barythydrat statt Bariumsulfuret anwendet und im Uebrigen wie eben beschrieben verfährt.

Das Tetrasulfuret krystallisirt im rhombischen System. Die Krystalle sind Prismen, auf denen das Octaëder aufgesetzt ist. Ich habe grössere Krystalle beobachtet, welche an beiden Enden des Prismas durch Octaëder zugespitzt waren. Ausser den Prismen- und Octaëderflächen habe ich nur noch, und zwar sehr selten, Flächen bemerkt, welche die Prismenkanten abstumpfen. Ausser diesen Abstumpfungs-



dächen sind die sämtlichen Flächen bei größeren Krystallen schön ausgebildet und glänzend (letzteres aber nur bei frischen).

Als Mittel von 20 Messungen fand ich $T : T = 77^\circ 34' 25''$, als Mittel von 16 $T : O = 142^\circ 30' 17''$. Demnach ist das Axenverhältniß

$$a : b : c = 0,80364 : 1 : 0,81642.$$

Die Fläche t stumpft sowohl die scharfe, als die stumpfe Prismenkante ab. Die Messungen ergaben, daß sie den Axen a und b parallel läuft. Spaltbarkeit habe ich nicht bemerkt.

Die Krystalle des Tetrasulfurets haben eine große Neigung in concentrischen Gruppen zusammenzuwachsen. Die Nadeln, welche solche Gruppen bilden, sind sehr fest aneinandergewachsen. Die Spitzen derselben stehen meist nur wenig aus der als derbe Masse erscheinenden Halbkugel heraus, bedingen aber dadurch doch eine raue Oberfläche. Seltener stehen einzelne Säulen weiter aus der Grundmasse der Warze heraus. Auf die Aehnlichkeit dieser Gruppen mit der rothen Walderdbeere habe ich schon aufmerksam gemacht.

Die Krystalle erscheinen krebseroth, aber nur, wenn sie frisch sind. Nach längerem Liegen werden sie, besonders die Warzen, immer heller und die Farbe geht zuletzt in orangegelb über. Sie sind ausgezeichnet dichroitisch, indem sie das Licht gelb durchlassen, aber roth reflectiren. Hält man einen Krystall so, daß das Licht senkrecht auf eine Prismenfläche durchscheint, so erscheint das Prisma gelb, das Octaëder aber roth und zwar an der Spitze am intensivsten roth.

Das Pulver ist gelb.

Das krystallisierte Tetrasulfuret löst sich leicht in Wasser zu einer in concentrirtem Zustand roth gefärbten, in verdünntem orangefarbenen, klaren Lösung; in der Kochhitze wird die Farbe derselben dunkelbraun. In kochendem

Wasser ist es löslicher als in kaltem. Es läßt sich aus wässriger Lösung umkrystallisiren. Eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul bewirkt in der Lösung keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Durch Salzsäure wird sie unter Entbindung von Schwefelwasserstoff in eine dicke weisse Milch verwandelt. Bei Luftzutritt riecht sie nach Schwefelwasserstoff, trübt sich durch kohlensauren Baryt und es krystallisiren lange Nadeln von unterschwefligsaurem Baryt heraus. In Schwefelkohlenstoff und Alkohol ist es unlöslich. Mischt man eine wässrige Lösung mit Alkohol, so erhält man verschiedene Niederschläge, von denen weiter unten die Rede seyn wird. Die Lösung greift die Haut an. Sie vermag Schwefel aufzulösen. Ueber die Löslichkeit des Schwefels habe ich besondere Versuche angestellt, die später beschrieben werden.

Von allen krystallisirten Sulfureten des Bariums ist dieses am haltbarsten, besonders die grösseren Krystalle. Wird es indessen längere Zeit dem Einflufs der Atmosphärien preisgegeben, so wird es auch zerstört.

Im Glaskölbchen erhitzt, entlassen die Krystalle Wasser, Schwefelwasserstoff und vielen Schwefel. Der Rückstand schmilzt anfangs, wird aber, wenn viel Schwefel fortgegangen ist, fest zu einer in der Hitze schwarzen, nach der Abkühlung gelblich grünen Leber, die da, wo sie der stärksten Hitze ausgesetzt gewesen ist, weifs erscheint. Setzt man das Tetrasulfuret unter Wasserstoff einer sehr starken Hitze aus, so verwandelt es sich in das Protosulfuret.

Um die Einwirkung der Hitze auf diese krystallisirte Verbindung genauer zu studiren, brachte ich eine Probe von 0,5244 Grm. in eine gewogene Glasröhre, die so gebogen war, dafs sie mit Bequemlichkeit in einem Wasser- oder Oelbade mit der Probe erhitzt werden konnte; durch dieselbe wurde während der Operation ein Wasserstoffstrom geleitet.

Nachdem die Röhre etwa dreiviertel Stunden in kochendem Wasser gewesen war, wog die Probe 0,5232 Grm., hatte also nur um 1 Milligrm. abgenommen; es liefs sich

auch nur ein geringer Hauch von Wasser oder wahrscheinlicher Schwefel am kälteren Theile der Röhre bemerken; Schwefelwasserstoff war nicht nachweisbar.

Es wurde die Probe sodann in ein Oelbad mit eingesenktem Thermometer gebracht und erhitzt. Als die Temperatur auf 105° gestiegen war, wurde unmittelbar da, wo die Röhre aus dem Oel hervorkam, ein geringer Anflug, wie es schien, von Schwefel sichtbar. Schwefelwasserstoff trat bei dieser Temperatur noch nicht auf. Bei höherer Temperatur zwischen 110° und 200° gingen große Mengen Schwefel fort, aber Wasser sowie Schwefelwasserstoff waren nicht nachweisbar. Die Krystalle behielten ihre Form bei, färbten sich aber dunkler, ihre Oberfläche blieb glänzend. Bei 200° setzte sich endlich Wasser an dem kälteren Theile der Röhre ab und der Geruch nach Schwefelwasserstoff wurde deutlich. Jetzt bekamen die Krystalle auch ein anderes Ansehen, sie wurden matt auf der Oberfläche und nahmen eine bräunlich rothe, lederartige Farbe an. Es war indessen nur Wenig, was an Schwefelwasserstoff austrat, denn nach kurzer Zeit liefs sich dieses Gas gar nicht mehr nachweisen, dagegen gingen noch Wasser und Massen von Schwefelwasserstoff fort. Nachdem die Temperatur bis 300° gestiegen war, wurde erkalten gelassen und dann der Schwefel, der noch an dem kälteren Theile der Röhre safs, durch Erhitzen fortgetrieben. Es wog die Substanz hierauf 0,4281 Grm. Nachdem dieselbe kalt geworden war, sah sie hellgelb aus. Es wurde hierauf von Neuem im Oelbad erhitzt, bei Temperaturen zwischen 250° und 300° . Die Substanz sah in der Hitze dann schmutzig röthlich gelb aus; es zeigte sich nur ein geringer Anflug von Schwefel; Schwefelwasserstoff war nicht zu bemerken. Nachdem durchaus Nichts mehr fortging aus der Probe, wog sie 0,4253 Grm. Kalt sah die Substanz hellgelb aus, hatte aber ihre ursprüngliche Form nicht verändert. Es waren vollständige Pseudomorphosen nach dem Tetrasulfuret; man hätte sie messen können.

Ein Probchen derselben im Glaskölbchen erhitzt, ent-

liefs Schwefel, Spuren von Schwefelwasserstoff, aber kein bemerkbares Wasser. Bei sehr starker Hitze schmolz der Rückstand und gab noch mehr Schwefel ab. Nachdem einige Zeit stark geglüht war, war der Rückstand braunroth, nach dem Erkalten gelb, an den Stellen aber, wo er am stärksten erhitzt war, weiß. Mit Wasser übergossen und gekocht entstand eine gelbe Lösung, die durch weiße Flocken getrübt war. Mit Salzsäure versetzt, entwickelte sich Schwefelwasserstoff, es entstand eine weiße Milch, in der größere feste Partikelchen sich rasch zu Boden setzten.

Die pseudomorphischen Krystalle selbst lösten sich nur langsam, selbst in kochendem Wasser, zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche durch eine weiße flockige Masse getrübt war. Die Lösung reagirte alkalisch auf Lackmus. Durch mehr Wasser und Kochen verschwand die Trübung nicht, auch nicht auf Zusatz von Salzsäure, welche aber die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die Abscheidung von Schwefel veranlafte.

0,181 Grm. wurden in Wasser gelöst, resp. suspendirt und mit Chlor behandelt. Unlöslich blieben 0,1785 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$, welcher mit keinem freien Schwefel vermengt war, = 0,105 Grm. $\text{Ba} = 58,01$ Proc. $\text{Ba} = 13,54$ Proc. S . Aus dem Filtrat fielen noch 0,329 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,045$ Grm. $\text{S} = 24,86$ Proc. S . Es ist gefunden:

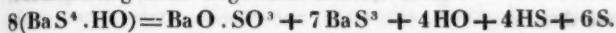
Ba	$= 58,01$	Proc.
S	$= 38,40$	"
Rest	$= 3,59$	"
	<u>100,00.</u>	

Unter der Voraussetzung, daß der Rest Sauerstoff ist und in schwefelsaurem Baryt befindlich (außer Schwefelsäure war in den Pseudomorphosen keine andere Säure des Schwefels nachweisbar), berechnet sich, daß die Pseudomorphosen aus

	13,09	Proc. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$
	50,31	" Ba
	36,60	" S

bestehen, und dann verhält sich das zurückbleibende $\text{Ba}:\text{S}$

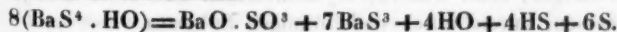
in Aequiv. = 1 : 3. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3$ aber verhält sich in Aequiv. zu $\text{BaS}^3 = 1 : 6,64$. Nimmt man alle durch die Versuche ergebenen Thatsachen zusammen, so findet die durch die Hitze im krystallisirten Vierfach-Schwefelbarium veranlasste Veränderung nach folgendem Schema statt:



Das Wasser, der Schwefelwasserstoff und der Schwefel verflüchtigen sich und die Pseudomorphosen wären dann $(\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 + 7 \text{BaS}^3)$.

Zu diesen Formeln stimmen sehr annähernd die empirisch gefundenen Zahlen. Unter diesen Voraussetzungen hätte die Probe von 0,5244 Grm. an Pseudomorphosen ergeben müssen 0,4318 Grm., eine Zahl, die mit der gefundenen (0,4253 Grm.) allerdings ziemlich stimmt. Da ein Polysulfuret in den Pseudomorphosen vorhanden ist, so kann es nicht gut ein anderes seyn, als Dreifach-Schwefelbarium; das zeigen die Versuche, die ich über diese letztere Polysulfuret angestellt habe. —

Die Versuche haben also über das Verhalten des krystallisirten Tetrasulfurets in der Hitze Folgendes ergeben. Bei Ausschluss der Luft halten sich bei 100° die Krystalle unverändert. Bei 105° und höheren Temperaturen entlassen sie Schwefel; Wasser aber und Schwefelwasserstoff treten erst bei 200° auf. Es ist sehr merkwürdig, dass diese Verbindung eher Schwefel als Wasser abgibt. Bei Temperaturen bis zu 300° (und wahrscheinlich auch bis 350°) wird nur ein Theil des Schwefels neben Wasser und Schwefelwasserstoff verflüchtigt. Das Krystallwasser der Verbindung geht also während des Erhitzens bis 300° zur Hälfte als solches fort, die andere Hälfte wirkt so auf das Sulfuret ein, dass sich, während ein Theil des Schwefels frei wird, Schwefelwasserstoff und schwefelsaurer Baryt bildet. Der nicht afficirte Theil des Tetrasulfurets entlässt 1 Aequiv. Schwefel und wandelt sich in das Trisulfuret. Der Process, welcher stattfindet, kann veranschaulicht werden durch das Schema



Wird die durch eine Temperatur zwischen 250° und 300° in $(\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 + 7 \text{BaS}^3)$ verwandelte Substanz stärker erhitzt, so entläßt das darin befindliche BaS^3 noch 2 Aequivalente Schwefel, und durch starke Hitze kann sie schliesslich völlig in $(\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 + 7 \text{BaS})$ übergeführt werden. —

Ich habe schon oben angeführt, daß wenn man eine wässerige Lösung des krystallisirten Tetrasulfurets mit Alkohol mischt, man verschiedene Niederschläge erhält. Es sind deren, wie es scheint drei. Im ersten Augenblick entsteht eine Trübung, hervorgebracht durch eine weisse flockige Substanz, an der vermittelst der Lupe keine Anzeichen von Krystallisation sich bemerken liessen. Bald darauf wurde die Entstehung weisser, äusserst zarter Krystallblättchen, welche sich in der Flüssigkeit mit schillerndem Glanze vertheilten, sichtbar. Doch waren dieselben sehr klein. Nach kurzer Zeit begann dann die Abscheidung orangefarbener Krystallnadeln, welche sich an den Wänden des Gefäßes ansetzten, und wie es schien, Neigung zeigten, sich in Gruppen zu vereinigen.

Um mir von diesen Niederschlägen grössere Mengen darzustellen, bereitete ich eine nicht zu concentrirte Lösung des Tetrasulfurets und mischte 1 Volum derselben mit etwa $2\frac{1}{2}$ Volum 91procentigen Alkohol, füllte mit dem Gemisch eine Flasche bis oben hin voll und verschloß mit einem Glasstöpsel so, daß keine Luft in der Flasche blieb. Sodann wurde das Ganze 48 Stunden ruhig hingestellt. Da sich dann Nichts mehr auszuschcheiden schien, wurde die Flasche geöffnet, die klare gelblich rothe Lösung von dem zu Boden Gesunkenen abgegossen, eine andere Flasche damit ebenfalls bis obenhin gefüllt und gut verschlossen. Es setzte sich aus der Lösung nun nichts weiter ab, ausser in Folge von nicht ganz zu vermeidender Oxydation entstandene Nadelchen von unterschwefligsaurem Baryt. Das ungelöst Zurückbleibende aber war ein Gemisch von einer weissen, flockigen, einer weissen, krystallinischen und einer orangegelben, krystallinisch-nadelförmigen Substanz.

Es liessen sich die weissen Massen ziemlich leicht von der orangefarbenen dadurch trennen, dafs man das Gemisch mit Alkohol stark schüttelte und einige Sekunden ruhig hinstellte. Die weissen Massen blieben längere Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, die Krystallnadeln aber setzten sich rasch zu Boden. Es wurde dann die durch die weissen Massen getrübtte Flüssigkeit von dem orangegelben Bodensatz abgossen, und beide Massen für sich durch wiederholtes Schütteln mit Alkohol und Dekantiren ausgewaschen.

Die beiden weissen Massen liessen sich kaum von einander trennen und nur schwierig durch Dekantiren auswaschen, weil sie sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt blieben. Da ich dazu nur sehr geringe Mengen davon erhielt, habe ich noch keine genügende Untersuchung derselben vornehmen können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs beide Massen ein und dieselbe Substanz sind; das zuerst gefällte ist nur flockig, während das im Verlauf von einiger Zeit ausgeschiedene krystallinisch ist. Das Gemisch beider (denn bei der geringen Menge liefs sich eine völlige Trennung nicht bewerkstelligen) entwickelte im Glaskölbchen erhitzt Schwefel, Schwefelwasserstoff und geringe Mengen Wasser, der Rückstand wurde vorübergehend dunkelgrau bis schwarz gefärbt und zuletzt weifs. Es löste sich in Wasser klar auf. Salzsäure entwickelte aus der Lösung Schwefelwasserstoff, ohne dafs die Flüssigkeit bedeutend getrübt wurde.

Die orangegelben Krystallnadeln dagegen liessen sich leicht und vollständig durch Dekantiren mit Alkohol auswaschen. Sie wurden dann zwischen Fließpapier rasch ausgepresst, bis sie ein orangefarbenes staubiges Krystallpulver darstellten. Unter der Lupe liefs sich erkennen, dafs es vierseitige Prismen waren mit oktaëdrischer Zuspitzung. Ich erhielt einmal so grofse Nadeln, dafs sich das Oktaëder schon mit blofsen Augen erkennen liefs. Im Glaskölbchen erhitzt entliessen sie Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel, letzteren bei stärkerer Hitze in

Masse. Die Substanz selbst zerknisterte anfangs und schmolz dann zu einer in der Hitze schwarzen nach dem Erkalten grünen Leber. Durch sehr starke Hitze wurde sie weiß. Die Nadeln lösten sich in Alkohol nicht, wohl aber sehr leicht in Wasser mit röthlicher Farbe. Die klare Lösung trübte sich bald an der Luft, mit Salzsäure entwickelte sie Schwefelwasserstoff und bildete eine weiße Milch. Schwefelsaures Manganoxydul entwickelte keinen Schwefelwasserstoff.

XVII. 1,6838 Grm. wurden sogleich zur Analyse vermittelst Chlor abgewogen. Das unlöslich Zurückbleibende wog 1,8263 Grm., worin 0,4423 Grm. Schwefel und 1,384 Grm. BaO. $\text{SO}^3 = 0,8141$ Grm. Ba = 0,190 Grm. S waren. Aus dem Filtrat fielen durch Chlorbarium noch 1,131 Grm. BaO. $\text{SO}^3 = 0,1552$ Grm. S.

XVIII. 0,6561 Grm. wurden zur Wasserbestimmung nach Art der Elementaranalyse genommen. Es wurden 0,0463 Grm. Wasser gefunden.

XIX. 0,3700 Grm. wurden in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zugleich mit Schwefel, schwefelsaurer Baryt gefällt. Letzterer durch starkes Glühen vom Schwefel befreit wog 0,314 Grm. = 0,1847 Grm. Ba.

In 100 Theilen ist

	Berechnet	Gefunden			Mittel
		XVII.	XVIII.	XIX.	
Ba 1 = 68,56	48,43	48,35	—	49,37	48,86
S 4 = 64	45,21	46,77	—	—	46,77
HO 1 = 9	6,36	—	7,06	—	7,06
					102,69

Die orangegelben Krystallnadeln sind demnach



Es wird also durch Alkohol aus einer wässrigen Lösung des Tetrasulfurets (zugleich mit andern, noch nicht näher von mir untersuchten, Producten) dasselbe wieder krystallisirt ausgeschieden, und zwar in eben der Zusammensetzung, wie das aus Wasser krystallisirte. Doch wird auf Zusatz von Alkohol auch nach längerem Stehen eine gelbrothe Lö-

sung des Tetrasulfurets nicht farblos, sondern bleibt orange-farben. Es ist demnach noch Polysulfuret in dem Alkohol aufgelöst, aber nicht Tetrasulfuret, da dieß auch in weniger starkem Alkohol nicht löslich ist. Es scheint, als ob eine höhere Schwefelungsstufe sich in der Lösung befindet, vielleicht Fünffach-Schwefelbarium, welches nach Berzelius (Lehrb. II, S. 147) in Alkohol löslich ist.

Das aus alkoholischer Lösung krystallisirte Vierfach-Schwefelbarium ist ein schön orangefarbenes Krystallpulver, aus vierseitigen prismatischen Nadeln mit oktaëdrischer Endigung bestehend, welche jedenfalls dieselbe Form haben, wie das aus wässriger Lösung krystallisirte.

Fünffach-Schwefelbarium.

Ich habe oben (S. 231) schon angedeutet, daß, als die rothe Lösung, welche durch Kochen von Schwefelbarium mit Wasser und überschüssigem Schwefel erhalten war, kochend heiß filtrirt wurde, gleich, sobald das klare Filtrat in das kältere Gefäß kam, eine Trübung entstand, hervorgerufen durch eine gelbe Substanz. Es hörte nach kurzer Zeit, wahrscheinlich, nachdem das Gefäß genügend heiß geworden war, diese Erscheinung auf, und die Flüssigkeit blieb klar. Als diese klare Lösung nun unter die Luftpumpe gebracht wurde, lagerte sich bald auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine zarte, pulverige Masse ab, die sich vermehrte, je weiter die Verdunstung fortschritt. Ich schrieb diese Erscheinung sowohl, als das oben erwähnte Trübe werden beim Filtriren anfangs einer allmählichen Aufnahme von Sauerstoff zu, in Folge deren sich schwerlöslicher unterschwefligsaurer Baryt bilde. Als das Gefäß mit dem krystallisirten Tetrasulfuret unter dem Recipienten hervorge nommen wurde, zeigte sich, daß sich diese auf der Oberfläche gebildete Masse zu einer verhältnißmäßig nicht dünnen Kruste vereinigt hatte, unter welcher die Flüssigkeit verdunstet war. Die Kruste sah in dünneren Lagen hellgelb, in dickeren schmutzig hellgelb aus und schloß an einzelnen Stellen rothe, ziemlich große Krystalle von BaS^1 . HO

ein. Auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes schien sich dieselbe Substanz abgelagert zu haben, doch liefs es sich nicht deutlich erkennen, da die Krystalle des $\text{BaS}^* \cdot \text{HO}$ darüber angewachsen waren.

Als die Kruste mit Wasser übergossen wurde, färbte sich dasselbe gelb, indessen schien sich von der wesentlichen Substanz derselben Nichts aufzulösen, selbst als anhaltend gekocht wurde; es wurde die gelbe Flüssigkeit dann abgossen und die Masse durch Dekantiren ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt war. Der Rückstand darauf mit Salzsäure übergossen, entwickelte nur geringe Spuren von Schwefelwasserstoff; er wurde mit Salzsäure gekocht und so lange mit salzsaurem Wasser und Dekantiren ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Verdunsten keinen Rückstand liefs. Die zurückbleibende Masse hatte genau das Ansehn, wie zuvor, nur dafs sie von den eingesprengten, rothen Krystallen befreit war. Als eine Probe davon auf einem Porcellanscherben erhitzt wurde, schmolz die Masse und verbrannte zu schwefliger Säure; es blieb ein schwarzer Fleck zurück, der durch stärkeres Erhitzen weifs wurde. Es war ein weifser, pulveriger Rückstand, der zu gering war, als dafs man ihn hätte untersuchen können.

Es wurde hierauf in einem Porcellantiegel eine Probe von 0,3869 Grm. abgewogen und erhitzt; es blieb ein Rückstand von 0,0022 Grm. Es ist wohl nicht gut anzunehmen, dafs die geringfügige Menge, die als Rückstand blieb, einen wesentlichen Bestandtheil der Masse ausgemacht habe, sondern es ist wohl für ausgemacht zu halten, dafs er von Verunreinigungen (vielleicht noch nicht völlig durch Salzsäure ausgewaschene, rothe Krystalle, oder ein Oxydationsproduct derselben) herrührte.

Die Kruste besteht also aus *Schwefel*. Schon mit der Lupe lassen sich Anzeichen von Krystallisation an ihr erkennen; unter dem Mikroskop erschien sie als ein Aggregat einzelner oktaëdrischer, nebeneinandergewachsener, hellgelber sehr glänzender Kryställchen. Dieser Schwefel löst

sich leicht in Schwefelkohlenstoff auf. Es ist also oktaëdrischer oder α Schwefel.

Aus einer mit Schwefel gesättigten Lösung des Schwefelbariums krystallisirt also neben dem Tetrasulfuret freier Schwefel¹⁾ aus, und zwar, wie ich erkannte, weiter Nichts.

Zur Aufklärung dieser sehr merkwürdigen Erscheinung stellte ich zunächst folgende Versuche an.

In einem Reagensglas wurde Einfach - Schwefelbarium mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, die klare kochend heisse Lösung aber in ein anderes Reagensglas abgegossen. Sobald sie in das kältere Gefäß kam, trübte sie sich. Als sie darauf noch stärker abgekühlt wurde mehrte sich die die Trübung verursachende Masse sehr bedeutend. Durch Erhitzen aber wurde die Flüssigkeit wieder klar, durch rasches Abkühlen wieder sofort dick trübe, und es liefen sich unzählige Male beide Erscheinungen, des Trübwerdens — des Klarwerdens, abwechselnd hervorgerufen. Als eine Quantität des rothen krystallisirten Vierfach - Schwefelbariums mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, und die resultirende klare heisse Lösung ebenso behandelt wurde, zeigten sich genau dieselben Erscheinungen. Die in beiden Fällen durch Abkühlung abgeschiedene Masse wurde durch Dekantiren, anfangs mit reinem, später mit salzsaurem Wasser gereinigt und getrocknet. Sie stellte dann ein äusserst zartes, schmutzig gelbes Pulver dar, an dem sich unter dem Mikroskop erst bei 190facher Vergrößerung Anzeichen von Krystallbildung wahrnehmen ließen. Eine Untersuchung zeigte, daß es α Schwefel sey. Es war einerlei, ob man concentrirte, oder verdünnte Lösungen anwandte: es waren in beiden Fällen die Erscheinungen dieselben.

— Nach diesen Versuchen vermuthete ich, daß durch Ko-

1) Jetzt erklärt sich, warum in der S. 232 unter No. XIII untersuchten Probe des Tetrasulfurets zu viel Schwefel gefunden ist. Die gelbe Verunreinigung, welche sich nicht in Wasser löste, war noch nicht völlig abgekratzt oder abgebürsteter Schwefel.

chen von Einfach-Schwefelbarium oder, was dasselbe ist, von Vierfach-Schwefelbarium mit Wasser und überschüssigem Schwefel nicht eine Lösung von Fünffach-Schwefelbarium entstände, wie dies von Berzelius angegeben ist, sondern, daß sich eine Lösung von Vierfach-Schwefelbarium bilde und diese erst eine weitere Menge Schwefel, aber nicht gerade ein Aequivalent, nicht chemisch bände, sondern einfach auflöse, und zwar, daß eine heiße Lösung von Tetrasulfuret mehr Schwefel löse, als eine kalte.

Um zu entscheiden, wie weit diese Vermuthung begründet wäre, stellte ich Analysen an, welche die Feststellung des Verhältnisses von Barium zu Schwefel in einer *kochend-heiße filtrirten* mit Schwefel gesättigten Lösung von Einfach-Schwefelbarium, resp. Vierfach-Schwefelbarium in Wasser einerseits, und in einer ebenso bereiteten, aber erst nach dem *völligen Erkalten filtrirten* andererseits zum Zweck hatten.

Es wurde in einem Kolben Einfach-Schwefelbarium mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht, bis sich von Letzterem nichts mehr löste, und dann gleich ein Theil der siedenden Lösung durch ein Filter, dessen Trichter sich in kochendem Wasser befand, schnell filtrirt, und zwar gleich in die Kugelhöhre hinein, in welcher sie behufs Analyse mit Chlor behandelt werden sollte. Als die kochend-heiße Lösung in die kältere Kugelhöhre kam, trübte sie sich, doch schadete dies für diese Analyse Nichts. Der Rest der Lösung wurde zum Erkalten hingestellt.

XX. Nach der Behandlung mit Chlor blieben in der kochend heiße filtrirten Lösung 2,2187 Grm. Unlösliches zurück, welches aus 0,6577 Grm. Schwefel und 1,561 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,9182$ Grm. $\text{Ba} = 0,2143$ Grm. S bestand. Durch Chlorbarium fielen noch 1,902 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,2611$. Demnach sind 0,9182 Grm. Barium und 1,1331 Grm. Schwefel gefunden, und es verhält sich in Aequivalenten

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 5,279.$$

Nachdem die, wie eben beschrieben, bereitete, mit Schwe-

fel gesättigte Lösung sich völlig abgekühlt hatte, wurde eine Partie in eine Kugelhöhre zur Analyse kalt filtrirt.

XXI. In derselben blieb nach der Behandlung mit Chlor ein Rückstand von 2,5045 Grm., bestehend aus 0,7595 Grm. Schwefel und 1,745 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 1,0624$ Grm. $\text{Ba} = 0,2395$ Grm. S. Durch Chlorbarium wurden noch erhalten 1,609 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,2209$ Grm. Schwefel. Danach ist in Aequivalenten

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 5,09.$$

Es wurde ferner krystallisirtes Vierfach-Schwefelbarium mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, und die Lösung, nachdem sie erkaltet war, ebenfalls in eine Kugelhöhre zur Behandlung mit Chlor filtrirt.

XXII. Es blieb ein Rückstand von 1,780 Grm., worin 0,442 Grm. Schwefel und 1,338 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,787$ Grm. $\text{Ba} = 0,1837$ Grm. S waren. Dazu kommen 2,114 Grm. $\text{BaO} \cdot \text{SO}^3 = 0,290$ Grm. S. Daher ist

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,99.$$

Es geht hieraus hervor, daß in den kalten Lösungen, welche unter No. XXI. und XXII. analysirt sind, Barium und Schwefel sich in einem Gewichtsverhältniß befinden, so daß auf 1 Aequiv. Barium 5 Aequiv. Schwefel kommen, denn gefunden ist $\text{Ba} : \text{S} = 1 : 5,04$ im Mittel. Es ist auch bewiesen, was sich auch schon von vornherein vermuthen liefs, daß es einerlei ist, ob man das Protosulfuret oder das Tetrasulfuret zur Lösung des Schwefels anwendet. In beiden Fällen enthält die kalte, rothe Lösung 5 Aequiv. Schwefel auf 1 Aequiv. Barium.

Man könnte sagen, in einer solchen Lösung sey Vierfach-Schwefelbarium enthalten, welches noch 1 Aequiv. Schwefel einfach gelöst hätte. Dafür spricht der Umstand, daß aus einer Lösung, welche auf 1 Aequiv. Barium 5 Aequiv. Schwefel enthält, während des Verdunstens Schwefel als solcher und zwar in dem Maasse herauskrystallisirt, als die Ausscheidung seines Lösungsmittels, des Vierfach-Schwefelbariums vorschreitet. Indessen da es, wie die Analysen beweisen, gerade eine dem herauskrystallisirenden Vier-

fach-Schwefelbarium äquivalente Menge Schwefel ist, welche sich krystallinisch ausscheidet, so ist wohl richtiger anzunehmen, daß diese Menge wirklich, wenn auch nur in loser, *chemischer Verbindung* sich befindet.

Anders verhält es sich mit einer *kochendheissen*, mit Schwefel gesättigten Auflösung des Schwefelbariums oder, was dasselbe ist, des Vierfach-Schwefelbariums. Diese enthält auf 1 Aequiv. Barium mehr als 5 Aequiv. Schwefel und zwar, wie Analyse XX. zeigt, auf 1 Aequiv. Barium 5,279 Aequiv. Schwefel.

Es ist wohl nicht gut anzunehmen, daß der Schwefel, welcher in einer solchen Lösung außer den an 1 Aequiv. Barium gebundenen 5 Aequiv. (Schwefel) vorhanden ist, in chemischer Verbindung sich befindet. Dagegen spricht erstens, daß das Atomverhältniß von Barium zum ganzen Schwefel oder von Fünffach-Schwefelbarium zum überschüssigen Schwefel ein durchaus nicht einfaches ist, zweitens aber, daß dieser überschüssige Schwefel sich durch bloße Abkühlung als solcher ausscheidet. Sondern es ist richtiger zu sagen: eine Lösung von Bariumquintisulfuret vermag in der Kochhitze noch 0,279 Aequiv. Schwefel, oder besser in Gewichtsverhältniß ausgedrückt, 42,05 Theile hypothetisch wasserfreies Fünffach-Schwefelbarium vermögen noch 1 Theil Schwefel *einfach aufzulösen*, und dieser einfach gelöste Schwefel scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig aus.

Die Resultate der eben beschriebenen Untersuchungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

Es ist die schon von Berzelius ¹⁾ festgestellte Existenz des Quintisulfurets des Bariums nicht zu leugnen. Dasselbe kann aber nur in wässriger Lösung bestehen. Das fünfte Aequivalent Schwefel ist darin so lose gebunden, daß sich dasselbe während des Verdunstens der Lösung aus der chemischen Verbindung löst und herauskrystallisirt, und zwar in dem Maasse, als das dadurch entstehende Tetrasulfuret in Krystallen anschießt. Dieser Schwefel ist oktaëdrischer

1) Lehrb. Bd. II, S. 137.

oder α Schwefel. Die Lösung unterscheidet sich außer durch ihren höheren Schwefelgehalt in ihrem sonstigen Verhalten und ihren Eigenschaften durch Nichts von der Lösung des Tetrasulfurets.

Eine Lösung des Fünffach-Schwefelbariums vermag in der Kochhitze noch Schwefel aufzulösen und zwar auf 42,05 Theile des in ihr enthaltenen hypothetisch wasserfreien Quintisulfurets 1 Theil. Dieser aufgelöste Schwefel scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig aus als eine schmutzig gelbe pulverige Masse, an der sich erst bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop Anzeichen von Krystallisation wahrnehmen lassen. Dieser auf solche Weise ausgeschiedene Schwefel ist ebenfalls α Schwefel.

Eine Untersuchung der Verbindung des Schwefels mit Strontium und Calcium habe ich begonnen. Ich behalte mir vor, die Resultate derselben nach ihrer völligen Beendigung zu veröffentlichen.

III. Ueber die volumetrischen Relationen des Ozons und die Wirkung elektrischer Entladungen auf Sauerstoff und andere Gase;

von Thomas Andrews und Peter G. Tait,

Professoren in Belfast.

(Vom Hrn. Verf. übersandt aus den *Phil. Tr. f.* 1860.)

§. 1.

Die molecularen Veränderungen, welche der elektrische Strom oder die elektrische Entladung beim Durchgange durch zusammengesetzte Körper in diesen hervorbringt, liefern mit die interessantesten Beispiele von der Wirkung einer Zersetzungskraft, die in neuerer Zeit entdeckt worden sind. Die Entladung der Leidner Flasche durch dünne Drähte oder dünne Metallblättchen erwies längst das Wärmevermögen

des Stroms und die interessanten Versuche der Holländischen Chemiker zeigten späterhin, daß die zerreißende Entladung zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen vermag. Die große Erfindung der Volta'schen Säule führte nachgehends, indem sie eine reichliche Menge Elektrizität von mäßiger Spannung lieferte, zu der wichtigen Entdeckung der polaren Zersetzung des Wassers und anderer zusammengesetzten Körper. Bei den Gasen war seit den Zeiten Priestley's und Cavendish's bekannt, daß die Funken-Entladung scheinbar antagonistische Eigenschaften besitzt, in einigen Fällen Zersetzung, in anderen Verbindung bewirkt. Endlich hat Schönbein in unseren Tagen die schöne Entdeckung gemacht, daß eine neue, durch Wirksamkeit ihrer Eigenschaften wie durch Leichtigkeit ihrer Zersetzung gleich merkwürdige Substanz (*Ozon*) gebildet wird durch die Wirkung des Funkens auf reines Sauerstoffgas, bei der Elektrolyse des Wassers, und in gewissen Fällen von langsamer Zersetzung.

Unser Zweck bei gegenwärtiger Mittheilung ist die schon durch Einen von uns angefangene Untersuchung der Eigenschaften des Ozons fortzusetzen ¹⁾, indem wir es unter mannigfaltigen Umständen einer Reihe sorgfältiger volumetrischer Versuche unterwarfen. Wir hofften auf diese Weise einiges Licht auf die Beziehungen dieses sonderbaren Körpers zum Sauerstoff zu werfen, durch die Bestimmung, ob eine und welche Volumveränderung bei seiner Bildung stattfindet. Unsere Erwartungen in dieser Hinsicht sind nicht getäuscht worden. Wir haben festgestellt, daß wenn Sauerstoff sich in Ozon verwandelt, eine große Verdichtung stattfindet, eine so große in der That, daß sie fast unverträglich ist mit der Existenz des Ozons als eine allotropische Form des Sauerstoffs im gasigen Zustand. Diese Untersuchung erstreckte sich natürlich bis zu der Frage, welche Producte durch elektrische Entladungen auf andere, einfache wie zusammengesetzte Gase erzeugt werden, und obwohl wir in diese Seite der Untersuchung wegen ihrer

1) *Phil. Transact.* 1856 *pt. I.*

großen Ausdehnung bisjetzt nur theilweise eingehen konnten, so wurden doch schon Resultate von beträchtlichem Interesse erlangt, die in der gegenwärtigen Mittheilung angegeben werden sollen.

Bevor wir weiter gehen, müssen wir die Aufmerksamkeit auf die Verschiedenheit der Wirkung lenken, welche, wie wir gefunden, in vielen Fällen zwischen dem Funken oder der Funken-Entladung und dem Glimmen oder der stillen Entladung stattfindet. Unter den ersteren Ausdrücken verstehen wir in diesem Aufsatz eine Reihe glänzender Funken zwischen zwei feinen Platindrahten, die, gewöhnlich 20 Millim. (0,8 Zoll engl.) auseinander, hermetisch in die, das zu untersuchende Gas enthaltende Röhre eingeschmolzt sind. Diese Form der Entladung wurde erhalten, indem man das freie Ende des einen Platindrahts mit einem isolirten Ständer verband, der eine Messingkugel trug, die in geringer Entfernung vom Conductor einer sehr kräftigen Elektrisirmaschine gebracht wurde; während das freie Ende des anderen Drahts mit dem Boden verbunden war. Die stille Entladung zeigte keinen sichtbaren Charakter, außer einem schwachen, bei Tageslicht nicht sichtbaren Glimmen an jeder der Metallspitzen; und sie wurde erhalten, indem man den ersten Platindraht, nicht mit dem Isolator, sondern direct mit dem Conductor verband. Um die Beimischung des »Büschels« zu der stillen Entladung zu vermeiden, war es nöthig, eine feste Verbindung sowohl mit dem Conductor als mit dem Erd-Draht herzustellen; in einigen Fällen, wo ein voller Effect erforderlich war, mußte man die Maschine sehr langsam drehen.

Die angewandte Elektrisirmaschine, eine kleine Scheibenmaschine (von 18 Zoll Durchmesser), war, einem offenen Feuer gegenüber, auf dem Boden des Zimmers festgeschraubt. Die Axe der Scheibe trug auf einer Verlängerung ein Rad von 6 Zoll Durchmesser, verbunden durch einen Gurt mit einem eisernen Rade von 40 Zoll Durchmesser, welches in einem, ebenfalls auf dem Boden befestigten Rahmen drehbar war. Durch diese Vorrichtung konnte die Maschine

leicht 350 Mal in der Minute umgedreht werden. Um bei dieser raschen Drehung einen regelmässigen und kräftigen Strom von Elektrizität zu erhalten, zeigte es sich nöthig, aufser den gewöhnlichen Kissen, noch einen mit Amalgam überzogenen Reiber mit der Hand gegen die Scheibe zu drücken. Wenn die Maschine ordentlich arbeitete gab sie über 600 Funken in der Minute und erzeugte bei der Wasserzersetzung in derselben Zeit 0,0002 Kubik-Centimeter Knallgas ¹⁾.

Die gewöhnlichen Formen des eudiometrischen Apparats erwiesen sich als ganz untauglich zu dieser Untersuchung. Es schlug fehl, mittelst ihrer zu entdecken, ob bei Entstehung von Ozon aus Sauerstoff überhaupt eine Volumveränderung stattfindet. Zur Erhöhung der Schwierigkeit konnten die Versuche nicht bei Gegenwart von Quecksilber oder Wasser angestellt werden, da das erstere sogleich vom Ozon angegriffen wird und das letztere nicht nur dieses rasch zersetzt, sondern auch durch den Wasserdampf eine Störung einführt, die insgemein den ganzen zu messenden Effect übertrifft. Bei dem Apparat, der sogleich beschrieben wird, sind diese Schwierigkeiten beseitigt, und sehr kleine Volumveränderungen können mit Sicherheit bestimmt werden.

In Fig. 9 und 10 Taf. III ist das Gefäß, welches den Sauerstoff enthielt, in verschiedenen Gestalten abgebildet. Es besteht aus einer Röhre *ab*, die zwei, an den gegenüberstehenden Seiten eingeschmolzte Platindrähte enthält, und in einem Haarröhrchen *cde* von der abgebildeten Gestalt endet. Die Flüssigkeit in den Schenkeln *d, e* ist Schwefelsäurehydrat ($\text{HO} \cdot \text{SO}_3$), und durch die Niveau-Veränderungen dieser Flüssigkeit werden die Volumveränderungen des Gases in *abc* bestimmt. Um für die Veränderungen des Drucks und der Temperatur während der Zwischenzeit zweier Beobachtungen die erforderlichen Berichtigungen zu machen, wurde ein mit trockner Luft gefülltes Gefäß von derselben Grösse und Gestalt wie das zum Versuch angewandte neben diesem benutzt. Die Behälter bei-

1) Report of the British Assoc. f. 1855. Transact. of Sect. p. 46.

der Gefäße wurden in ein großes Calorimeter getaucht, wie Fig. 11, Taf. III zeigt. Das erste dieser Gefäße nannten wir gewöhnlich: *Hauptgefäß*, und das andere: *Hülfsgefäß*. Um jeden geringen Unterschied in der Größe dieser Gefäße oder in dem Durchmesser der Haarröhrchen zu berichtigen, wurden beide bei verschiedenen Temperaturen abgelesen, und dadurch ein Coëfficient ermittelt, mittelst dessen die Angaben beider Gefäße späterhin genau verglichen werden konnten. Waren die Behälter groß, so waren die zu machenden Berichtigungen häufig kleiner als die Beobachtungsfehler.

Die ungemeine Empfindlichkeit dieses Apparats wird aus folgenden Betrachtungen hervorgehen. Bei einem Gefäße mit großem Behälter (Fig. 9) werden die Volumveränderungen des darin enthaltenen Gases, sobald die Temperatur constant bleibt, nahe proportional seyn den Druckveränderungen, welche ein mit Schwefelsäure gefülltes Barometer anzeigt. Da die Höhe eines solchen Barometers, beim mittleren Druck der Atmosphäre, ungefähr 5500 Millim. betragen würde, so würde ein Niveau-Unterschied von 1 Mllm. bei der Schwefelsäure in der Heberröhre *de* (Fig. 9) einer Veränderung von etwa $\frac{1}{5500}$ des ganzen Gasvolums entsprechen; da es aber leicht war, 0,5 und selbst 0,25 Mllm. abzulesen, so setzte uns der Apparat bei dieser Form in Stand eine Volumveränderung zu schätzen, die nicht die Hälfte und selbst nicht ein Viertel jener Größe überstieg. Bei einem kleineren Behälter (Fig. 10) waren freilich die Angaben des Apparats nicht ganz so empfindlich, und es war immer eine Reihe vergleichender Ablesungen am Hülfsgefäße erforderlich; allein auch hier konnte eine Volumveränderung, die nicht $\frac{1}{5500}$ des Ganzen überstieg, mit Sicherheit bestimmt werden.

Die absolute Veränderung des Gasvolums, die einem gegebenen Unterschiede im Niveau der Schwefelsäure in der Heberröhre entsprach (berichtigt zunächst mittelst des Hülfsgefäßes) wurde auf zweierlei Art bestimmt, erstlich durch Beobachten der Niveauveränderung, welche durch

Erhöhung oder Senkung der Temperatur des Wassers im Calorimeter um eine kleine Zahl von Graden entstand, und zweitens durch genaue Bestimmung der Capacität des Behälters und des Haarröhrchens am Ende jedes Versuchs.

Die eben beschriebene Form des Apparats kann nur angewandt werden, wenn die gesammte Veränderung des Gasvolums im Laufe des Versuchs nicht mehr als ein Zehntel des Ganzen beträgt. Wenn größere Volumveränderungen vorkommen, muß das freie Ende der Heberöhre hermetisch versiegelt werden, damit eine gewisse Luftmenge eingeschlossen werde, aus deren späterer Volumveränderung man die des Gases im Behälter leicht berechnen könne. Diese Modification des Apparats fanden wir sehr zweckmäßig bei den Versuchen über die Wirkung des Funkens und der stillen Entladung auf zusammengesetzte Gase.

§. 2.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Sauerstoffgas war aus geschmolzenem chloresurem Kali bereitet, und, um es zu reinigen und zu trocknen, durch zwei U-Röhren geleitet, deren erstere Marmorstücke, befeuchtet mit concentrirter Aetzkallilauge, und die zweite Glasstücke, befeuchtet mit Schwefelsäure enthielt. Zuweilen war die Kaliröhre fortgelassen. Um jede Spur von Stickgas zu entfernen, ward der ganze Apparat mit einer guten Luftpumpe verbunden und bis auf wenigstens einen halben Zoll Druck ausgepumpt, während das Gas sich noch aus dem geschmolzenen Chlorat entwickelte (Fig. 12 Taf. III). Wenn das Auspumpen unterbrochen ward, füllte das Gas bald den Apparat und ward durch das Quecksilber am unteren Ende der langen Proberöhre ausgetrieben. Die Operation des Auspumpens und Wiederfüllens des Apparates wurde bei jedem Versuch drei Mal vollzogen. Sobald die Verknüpfungen des Apparates recht luftdicht waren, konnte der rückständige Stickstoff nach dieser dreimaligen Auspumpung nicht mehr als $\frac{1}{10000}$ des Ganzen betragen. Dieser Grad von Genauigkeit ward freilich in der Praxis nicht verwirk-

licht, doch aber konnte der auf diese Weise dargestellte Sauerstoff nicht 0,001 seines Volums an Stickstoff enthalten. Nachdem die Verknüpfung mit der Luftpumpe bei *a* aufgehoben worden (und das Gas noch frei überzugehen fortfuhr), wurde das Ende der Röhre über einer Lampe erweicht und in einem stumpfen Winkel herabgebogen, so daß es in die Schwefelsäure einer kleinen Schale tauchen konnte, wie Fig. 13 Taf. III zeigt. Der Gasstrom wurde nun, durch allmähliches Entfernen der Lampen von dem chlorsauren Kali, unterbrochen, und der Apparat langsam erkalten gelassen. Als die Säure eine kurze Strecke in *ac* emporgestiegen war, wurde das Gefäß bei *b* hermetisch verschlossen, und nachdem die Säure sich bis etwa zum Punkt *c* erhoben hatte, wurde das Gefäß entfernt und in die in Fig. 9 und 10 Taf. III abgebildete aufrechte Stellung gebracht. Zuweilen war es nöthig eine oder ein Paar Gasblasen auszutreiben, damit die Säuresäule in dem Heberrohr in der rechten Stellung wäre, wenn das Gefäß in das Calorimeter gestellt wurde.

Vor dem Füllen der Gefäße wurden diese immer durch siedende Salpetersäure und nachheriges Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt, dann hinterher sorgfältig getrocknet. Zu dem Erfolg mehrerer der nachstehenden Versuche war diese Vorsicht unerläßlich.

Nachdem ein Hülfsgefäß auf dieselbe Weise entweder mit Luft oder mit Sauerstoff gefüllt worden, wurden beide Gefäße in das Calorimeter (Fig. 11 Taf. III) gestellt und in jedem der Niveau-Unterschied der Säure sorgfältig abgelesen. Bei unseren früheren Versuchen wurde hiezu insgemein ein Kathetometer angewandt, allein später fanden wir es bequemer und hinreichend genau, die Schenkel der Heberöhre mit einer in Millimeter getheilten Scale zu versehen. Wegen der Schnelligkeit, mit der auf solche Weise die Ablesungen gemacht wurden, erwiesen sich die Resultate eben so zuverlässig als die mit dem Kathetometer erhaltenen. Wenn quantitative Bestimmungen erforderlich

waren, wurden die Temperatur des Wassers im Calorimeter und der Barometerstand sorgfältig aufgezeichnet.

Nachdem die Niveausstände abgelesen worden, wurden die freien Enden der Heberröhren in beiden Gefäßen hermetisch versiegelt. Dann wurde das Hauptgefäß aus dem Calorimeter gehoben und mit der Elektrisirmaschine verknüpft, um der Wirkung entweder der Funken- oder der stillen Entladung ausgesetzt zu werden. Nach Beendigung dieser Operation setzte man das Gefäß wieder in das Calorimeter, öffnete die Heberröhre und las die Niveausstände der Säure in beiden Gefäßen abermals ab.

Um die Wirkungen der Wärme zu erforschen, stellte man den Behälter des Gefäßes in eine Art Luftbad, gebildet durch Aufhängen eines langen Kupfercylinders über einem Leslie'schen Gasbrenner, wobei die Heberröhre ausseits des Cylinders war, Fig. 14 Taf. III. Auf diese Weise erhielt man leicht eine Temperatur von 300°C ., welche hinreichte, in kurzer Zeit alle Ozon-Reactionen zu zerstören. Diese Temperatur liefs sich ohne Schwierigkeit ermitteln, indem man den Betrag der Compression der Luft in dem äußeren Schenkel der Heberröhre beobachtete. Mit einer kleinen Abänderung liefs sich unser Apparat in der That als Thermometer anwenden für alle Temperaturen unterhalb der, bei welcher das Glas zu erweichen beginnt.

Wahrscheinlich wird es das Verständniß erleichtern, wenn wir zuvörderst einige der allgemeinen Resultate unserer Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf reinen Sauerstoff angeben.

I. *Wenn die stille Entladung durch reinen und trocknen Sauerstoff geht, findet eine Zusammensziehung statt. Diese Zusammensziehung schreitet zuerst rasch, später aber langsamer vor, bis sie eine gewisse Gränze erreicht, welche bei einem unserer Versuche ein Zwölftel des ursprünglichen Gasvolums betrug.*

II. *Wenn einige elektrische Funken durch das Gas in diesem zusammengezogenen Zustand durchgeleitet werden,*

so dehnt es sich aus bis es etwa drei Viertel der Zusammenziehung wiedererlangt; allein wie lange auch die Funken durchgehen, kommt doch das Gas niemals auf sein ursprüngliches Volum zurück.

III. Wenn elektrische Funken durch reinen und trocknen Sauerstoff gehen, zieht er sich zusammen, doch in viel geringerem Maasse als wenn die stille Entladung auf ihn einwirkt. In der That wird der Sauerstoff auf dasselbe Volum gebracht, wie wenn Funken durch ihn geleitet werden, nachdem er zuvor durch die stille Entladung zusammengezogen ist.

IV. Wenn Sauerstoff, der durch die stille Entladung oder durch Funken zusammengezogen worden, auf kurze Zeit der Temperatur 270° C. ausgesetzt wird, so nimmt er sein ursprüngliches Volum wieder an, und nach Oeffnung des Gefäßes, findet man die Ozon-Reactionen verschwunden.

Die folgenden Versuche, genommen aus einer grossen Zahl, die ähnliche Resultate gaben, werden zur Erläuterung der obigen Sätze dienen.

a. In ein Gefäß, dessen Behälter 5 Cubikcentim. faßte, wurden 10 Minuten lang elektrische Funken geleitet; die Zusammenziehung, gemessen durch die Niveau-Veränderung der Schwefelsäure in der Heberröhre, betrug 5,9 Millim. Durch Erhitzung des Gefäßes bis 300° C. wurden die Niveaus bis auf 0,1 Millim. auf ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt.

Mit der stillen Entladung wurde in demselben Gefäß innerhalb 10 Minuten eine Zusammenziehung von 39,5 Millim. erhalten (entsprechend etwa einem Dreissigstel des Gasvolums). Wärme stellte von dieser Zusammenziehung 38,7 Millim. wieder her. Der geringe Unterschied von 0,8 Millim. ist wahrscheinlich aus einer Verbiegung des Instruments durch die Wärme entsprungen.

Ferner gab die stille Entladung innerhalb 10 Minuten eine Zusammenziehung von 37,6 Millim., von welchen Funken, die darauf 7 Minuten lang durchgeleitet wurden, 29,7 Millim. zerstörten, also 7,9 Millim. unzerstört hinterliessen.

β . In einem anderen Gefäße, dessen Behälter 0,8 Cubikcentim. faßte, gaben Funken innerhalb 15 Minuten eine Zusammenziehung von 4 Millim. Eine nochmalige Funnendurchleitung von 15 Minuten vergrößerte die Zusammenziehung nicht.

Nun wurde eine stille Entladung 15 Minuten lang durchgeleitet; die Zusammenziehung stieg auf 20 Millim. Nach nochmaligen 15 Minuten betrug die ganze Zusammenziehung 31 Millim. Vier starke Funken reducirten diese auf 22,5 Millim., sechs oder sieben fernere auf 16 Millim., noch sieben auf 11 Millim., und nun 10 Minuten lang Funken durchgeleitet, ließen 4 Millim. permanente Zusammenziehung zurück.

γ . In einem dritten Gefäße, von ungefähr derselben Capacität wie das letzte, gaben Funken eine endliche Contraction von 7,5 Millim., während die ruhige Entladung, bis zu ihrer Gränze getrieben, die Zusammenziehung auf 90 Millim. erhöhte, entsprechend etwa einem Zwölftel des ganzen Gasvolums. Diese Zusammenziehung ward durch Hitze fast ganz zerstört.

Ehe wir diesen Theil des Gegenstandes verlassen, müssen wir erwähnen, daß wenn man eine volle Zusammenziehung mittelst der stillen Entladung erhalten hat, man sie sehr langsam von Tag zu Tag abnehmen findet. Wir haben nicht ermittelt, ob, nach Ablauf einer sehr langen Zeit das ursprüngliche Gasvolum wiederhergestellt werde. Bei 100° C. nimmt die Zusammenziehung viel rascher ab als bei gewöhnlichen Temperaturen. Daraus geht hervor, daß der durch die elektrische Entladung erzeugte Zustand, selbst bei gewöhnlichen Temperaturen, nicht permanent ist, und daß er instabiler wird, so wie die Temperatur steigt, bis er endlich bei 270° C. rasch zerstört wird.

§. 3.

Wir schritten nun dazu, die volumetrischen Aenderungen zu untersuchen, welche der durch elektrische Entladungen zusammengezogene Sauerstoff erleidet, wenn er mit andern Körpern in Berührung gebracht wird.

Der erste Körper, den wir untersuchten, war Quecksilber, dessen physikalische Aenderungen durch das Ozon bekanntlich sehr merkwürdig sind. Wenn ein dieses Metall enthaltendes Gläschen (*capsule*) in einer Röhre mit Sauerstoffgas, durch welches die stille Entladung geleitet ist, zerbrochen wird, so verliert das Quecksilber sogleich seine Beweglichkeit, und überzieht, sanft geschüttelt, das Innere der Röhre mit einem glänzenden Spiegel. So wie die Wirkung fortfährt, bricht die Spiegelfläche auf, und der Ueberzug verwandelt sich in eine schwärzliche halbpulverförmige Substanz. Wenn die Röhre nicht sehr heftig geschüttelt wird, werden die Ozon-Reactionen nicht eher gänzlich zerstört, als bis das Quecksilber einige Stunden lang mit dem Gase in Berührung gewesen ist.

Um die volumetrischen Veränderungen zu bestimmen, wurde ein dünnwandiges Gläschen, gefüllt mit Quecksilber und hermetisch verschlossen, in ein Gefäß mit grossem Behälter von der gewöhnlichen Form gebracht (Fig. 9 Taf. III) und letzteres hierauf mit trockenem Sauerstoff gefüllt. Nachdem die Niveaustände abgelesen worden, wurde die stille Entladung durchgeleitet, bis eine beträchtliche Zusammenziehung erlangt war. Die Berichtigungen für Aenderungen der Temperatur und des Drucks wurden, wie in anderen Fällen, durch ein Hilfsgefäß erhalten. Nachdem das freie Ende der Heberöhre zugeschmolzt worden, wurde das Hauptgefäß aus dem Calorimeter gehoben und das Gläschen durch einen plötzlichen Ruck zerbrochen. Das Zerbrechen des Gläschens wurde bei diesen und anderen Versuchen dadurch sehr erleichtert, dafs man ein Stückchen dicker Glasröhre *k* in das Gefäß brachte, welches dann beim Schütteln des Gefäßes auf das Gläschen fiel.

Das Ozon als eine allotropische Form des Sauerstoffs im Gaszustand betrachtend, erwarteten wir, dafs, wenn dasselbe mit Quecksilber in Berührung kommt, eine Zusammenziehung stattfinden würde, gleich dem Volum des mit dem Metall in Verbindung getretenen Ozons. Diese Erwar-

tung wurde aber nicht verwirklicht. Nach der Zerbrechung des Gläschens wurde das Gefäß sogleich wieder in das Calorimeter gebracht und die Niveaustände abgelesen. Nicht die geringste Volumverringerung ward bei irgend einem der vielen Versuche beobachtet; im Gegentheil zeigte sich gewöhnlich eine Vergrößerung, entsprechend einer Niveauveränderung von 1 Millim. Als man die Gefäße im Calorimeter verweilen ließ und die Stellung der Säure in den Heberöhren von Zeit zu Zeit ablas, fand sich, daß das Gas sich fortwährend, aber langsam, einige Stunden lang ausdehnte, bis zwei Drittel bis fünf Sechstel der durch die Entladung erzeugten Zusammenziehung wieder erlangt waren. Wurde das Gefäß zu irgend einer Zeit während dieser Ausdehnung geöffnet, so zeigten sich stets die Ozon-Reactionen; allein wenn die Ausdehnung zu Ende war, hatten auch die Ozon-Reactionen aufgehört.

Wenn man das Quecksilber, statt ruhig auf das Gas einwirken zu lassen, nach dem Zerbrechen des Gläschens heftig schüttelte, so ward ein viel kleinerer Theil der Zusammensetzung ersetzt, in einigen Fällen nicht mehr als ein Sechstel.

Metallisches Silber, in Form sowohl von Blättchen als Feilicht, gab ähnliche Resultate. Die Oberfläche des Silbers wurde stellenweise geschwärzt, etwa drei Viertel der ursprünglichen Zusammenziehung hergestellt, und die ganze Operation viel schneller beendigt.

Da die obigen Reactionen offenbar verwickelt waren, indem das Quecksilber und das Silber sich mit dem Gase verbanden, während die gebildeten Verbindungen eine katalytische Wirkung auszuüben schienen, so bemühten wir uns, einen elementaren Körper zu finden, welcher die Ozon-Reactionen augenblicklich zerstören, und zugleich ohne Wirkung auf trocknen Sauerstoff seyn würde. Nach einigen Versuchen fanden wir, daß das Iod die erforderlichen Eigenschaften besitzt. Wir überzeugten uns zunächst, daß sein Dampf, obwohl sichtbar, bei gewöhnlichen Temperaturen keine merkliche Spannung besitzt. Wenn ein Gläs-

chen, welches reines und trocknes Iod enthielt, in einem mit Sauerstoff gefüllten Gefäß von der gewöhnlichen Form zerbrochen ward, änderten sich die Niveaustände der Säure in der Röhre nicht. Auch ist die Verwandtschaft des Iods zum Sauerstoff so gering, daß, als man, um einen beträchtlichen Theil des Iods zu verflüchtigen, den Behälter erhitze und darauf erkalten ließ, das Volum des Gases keine Veränderung erlitt. Andererseits, wenn Ozon vorhanden ist, wird das Iod sogleich angegriffen; es wird eine graulich gelbe Verbindung gebildet und alle Ozon-Reactionen sind augenblicklich zerstört.

Der vorhin beschriebene Versuch mit Quecksilber wurde nun statt dessen mit Iod wiederholt. Beim Zerbrechen des Gläschens änderten sich die Niveaustände der Säure kaum 1 Millim., obgleich die ursprüngliche Zusammenziehung 50 Millim. betrug. Es folgte darauf keine Ausdehnung und beim Oeffnen des Gefäßes zeigten sich die Ozon-Reactionen ganz verschwunden.

Bei der allotropischen Hypothese führen diese Versuche und besonders der letzte zu dem Schlufs, daß das Ozon eine wenigstens funfzig Mal größere Dichte als der Sauerstoff haben muß. Dieser Schlufs ist in der That aus den eben beschriebenen Versuchen unvermeidlich, sobald nicht angenommen wird, daß in demselben Moment, da ein Theil des Ozons sich mit dem Iod verbindet, ein anderer wiederum in Sauerstoff verwandelt werde, und diese Antheile in solcher Beziehung stehen, daß die von dem einen bewirkte Ausdehnung genau der aus dem anderen entspringenden Zusammenziehung gleich sey. Eine solche Voraussetzung ist jedoch nicht für wahrscheinlich zu halten.

§. 4.

Um diese merkwürdige Eigenschaft des Ozons einer ferneren Untersuchung zu unterwerfen, wurden zwei neue Reihen von Versuchen gemacht, die nun beschrieben werden sollen.

Bei der ersten Reihe wurden ein Haupt- und ein Hilfs-

gefäfs mit grofsen Behältern mit reinem und trockenem Sauerstoff gefüllt, nachdem zuvor in jedes ein mit derselben Iodkalium-Lösung gefülltes und hermetisch verschlossenes Gläschen gebracht worden war. Durch das Hauptgefäfs wurden stille Entladungen geleitet bis eine beträchtliche Zusammenziehung bewirkt war, die in verschiedenen Versuchen von 40 bis 80 Millim. ging. Nachdem die Niveaustände der Säure in den Heberöhrren beider Gefäfsse, während sie im Calorimeter hingen, sorgfältig abgelesen worden, wurden die Enden der Röhrren geschmolzt und die Gläschen durch Schütteln beider Gefäfsse zerbrochen. In dem Hauptgefäfs färbte sich die Iodkalium-Lösung durch ausgeschiedenes Iod augenblicklich dunkelbraun, während die im Hilfsgefäfs unverändert blieb. Als die Gefäfsse wieder in das Calorimeter gebracht und die Enden der Heberöhrren geöffnet wurden, zeigte die Veränderung der Niveaustände eine bedeutende Ausdehnung in beiden an. In dem Hilfsgefäfs rührte diese Ausdehnung allein von der Spannung des Dampfs der Iodkalium-Lösung her; in dem Hauptgefäfs dagegen mufste die Ausdehnung, wegen der Absorption des Ozons, geringer seyn, wenn das Volum dieses Körpers mefsbar wäre.

In der folgenden Tafel, welche die Resultate von fünf, auf diese Weise sehr sorgfältig angestellten Versuchen enthält, giebt die erste Columne den Betrag der im Hauptgefäfs durch die stille Entladung vor dem Zerbrennen der Gläschen bewirkten Zusammenziehung; die zweite die Temperatur; die dritte und vierte die respective Ausdehnung im Haupt- und im Hilfsgefäfs, und die fünfte die Unterschiede der Zahlen in der dritten und vierten Columne:

	mm		mm	mm	mm
I.	81,5	11°,0 C.	68,5	70,0	— 1,5
II.	62,2	13 ,5	79,5	80,0	— 0,5
III.	72,2	8 ,7	50,7	52,0	— 1,3
IV.	63,5	12 ,2	71,5	73,0	— 1,5
V.	45,5	16 ,2	87,0	89,2	— 2,2

Die zu diesen Versuchen angewandten Gefäße faßten etwa 30 Cubikcent., und durch sorgfältige vergleichende Beobachtungen wurde gefunden, daß Haupt- und Hilfsgefäße bei jedem Versuch genau zusammen arbeiteten. Die Iodkalium-Lösung wurde bei verschiedenen Versuchen eigends von ungleicher Stärke angewandt. In I. enthielt sie $\frac{1}{400}$ Iodkalium, in II. $\frac{1}{200}$, in III. $\frac{1}{3}$, und in IV und V. $\frac{1}{3}$. In den beiden letzten war die Lösung schwach angesäuert durch Chlorwasserstoffsäure, in den übrigen war sie neutral. Jedes Gläschen enthielt etwa 0,7 Grm. dieser Lösungen.

Die Uebereinstimmung in den Resultaten dieser Versuche, die mit so sehr verschiedenen Iodkalium-Lösungen angestellt sind, ist sehr merkwürdig. Wir müssen auch bemerken, daß directe, mit großer Sorgfalt ausgeführte Versuche zeigten, daß das im Hauptgefäß durch das Ozon ausgeschiedene Iod die Spannung des Dampfes der Lösung nicht afficirte.

Nach dem Mittel aus obigen Zahlen muß die Dichtigkeit des Ozons, verglichen mit der des Sauerstoffs, gemäß der allotropischen Hypothese, ungefähr durch die Zahl 60 ausgedrückt werden; mit anderen Worten: das Ozon, ein Gas, muß etwa sechs Mal leichter als das Lithiummetall seyn. Wenn die kleinen Unterschiede in der fünften Columne ganz oder theilweis von zufälligen Ursachen herrühren, was bei weitem nicht unwahrscheinlich ist, so muß, nach derselben Hypothese, eine noch höhere Zahl für die Dichtigkeit des Ozons angenommen werden.

Bei der letzten Reihe von Versuchen wurde der Betrag des aus der Iodkalium-Lösung abgeschiedenen Iods durch Analyse bestimmt, und das daraus hergeleitete Gewicht des Sauerstoffs verglichen mit dem, welches sich aus der bei Bildung des Ozons stattgefundenen volumetrischen Veränderung berechnen liefs.

Wir werden diese Versuche etwas ausführlich beschreiben, besonders da die benutzten Methoden anwendbar seyn können auf andere Gasanalysen, wo kleine Veränderungen bei einem gegebenen Gasvolum zu bestimmen sind.

Ehe das Hauptgefäß mit Sauerstoff gefüllt wurde, war ein verschlossenes Gläschen mit Iodkalium-Lösung in dasselbe gebracht worden, während das Hüllsgefäß nur trockenes Sauerstoffgas enthielt. Durch das erstere wurde die stille Entladung geleitet und die Zusammenziehung sorgfältig beobachtet. Dann wurde das Gläschen im Hauptgefäß zerbrochen und die Lösung einige Sekunden geschüttelt. Nächst dem wurde die Heberöhre abgeschnitten und die Flüssigkeit sorgfältig ausgewaschen und analysirt mit einer schwachen Lösung von schwefliger Säure, deren Concentration unmittelbar vorher bestimmt worden war, indem man beobachtete, wie viel von derselben zur Entfärbung einer Lösung von bekanntem Iodgehalt erforderlich war.

Bei einigen der Versuche war die Iodkalium-Lösung etwas angesäuert, bei anderen neutral. Im letzteren Fall wurde sie vor ihrer Analyse angesäuert. Die Resultate waren dieselben, die Lösung mochte im neutralen oder sauren Zustande genommen seyn. Denn, obwohl Sauerstoffgas auf eine saure Lösung von Iodkalium einwirkt, so erfordert doch die Einwirkung Zeit, und hier dauerte die Berührung nur einige Sekunden ¹⁾.

Die Formeln, nach welchen wir die Resultate der Versuche berechneten, lassen sich folgendermaßen herleiten.

Seyen f , g (Fig. 9 Taf. III) das mittlere Niveau der Säure in den Schenkeln der Heberöhre, d , e die Niveaustände zu irgend einer Zeit; t die Temperatur, und H der Barometerstand berichtigt wegen der Temperatur. Sey auch $ge = fd = x$ und H die Länge einer der Heberöhre ähn-

- 1) Auf diesem Grunde hat Baumert gegen die Versuche in einer früheren Mittheilung, die Einer von uns der K. Gesellschaft gemacht, Einwürfe erhoben. Wir fanden, daß unter den Umständen der Anstellung unserer Versuche etwa ein Zwanzigstel des Effects von dieser Ursache herrührte. Allein da der auf eine Iodkalium-Lösung einwirkende Sauerstoff sein Aequivalent an Iod in Freiheit setzt, so konnte die Gleichheit der in jenem Aufsatz gegebenen Zahlen nicht durch diese Wirkung gestört werden. Seit der Zeit haben wir durch neue Versuche vollends die Angabe bestätigt, daß bei der Zerstörung des elektrolytischen Ozons durch Wärme kein Wasser gebildet wird.

lichen Röhre, deren Capacität gleich ist der des Behälters und der Heberröhre bis f . Sey a der Stand eines Barometers, welches die Flüssigkeit der Heberröhre enthält, p der Druck des Gases im Gefäß und V das Volum des Gases, reducirt auf 0° C. und 760 Millim.

Dann ist offenbar

$$p = V \frac{1 + \alpha t}{H + x}$$

Allein

$$p = \Pi \left(1 + \frac{2x}{a}\right)$$

also ist

$$\frac{V(1 + \alpha t)}{\Pi(H + x) \left(1 + \frac{2x}{a}\right)}$$

eine constante Gröfse. Nimmt man das logarithmische Differential, so hat man

$$0 = \frac{\delta V}{V} + \frac{\alpha \delta t}{1 + \alpha t} - \frac{\delta \Pi}{\Pi} - \frac{\delta x}{H + x} - \frac{\frac{2\delta x}{a} - \frac{2x\delta a}{a^2}}{1 + \frac{2x}{a}}.$$

Nun ist $\frac{\delta a}{a} = \frac{\delta \Pi}{\Pi}$ multiplicirt durch $\frac{x}{a}$ eine Gröfse, die selten $\frac{1}{100}$ übersteigt. Bis zu diesem Approximationsgrad ist dann wenigstens:

$$\frac{\delta V}{V} + \frac{\alpha \delta t}{1 + \alpha t} - \frac{\delta \Pi}{\Pi} = \delta x \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right) \quad . \quad . \quad (1).$$

Bezeichnen V', H', x' für das Hilfsgefäß die entsprechenden Gröfsen, wie V, H, x für das Hauptgefäß, so haben wir, da $\delta V' = 0$

$$\frac{\alpha \delta t}{1 + \alpha t} - \frac{\delta \Pi}{\Pi} = \delta x' \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Ist $H' = H$, d. h. sind Haupt- und Hilfsgefäß von ähnlichen Dimensionen, so haben wir aus (1) und (2) sogleich

$$\frac{\delta V}{V} = (\delta x - \delta x') \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right) \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Wenn die Gefäße nicht ähnlich sind, sey

$$\delta x' \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H'} \right) = \delta x'' \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right)$$

Dann haben wir, statt (3),

$$\frac{\delta V}{V} = (\delta x - \delta x'') \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{H} \right) (4).$$

Die Formeln (3) und (4) geben die Aenderungen des Gasvolums, hergeleitet aus der beobachteten Veränderung der Niveaustände im Heberrohr.

Zur Schätzung der Gasportion ($\delta' V$), die als Ozon von der Iodkaliumlösung aufgenommen wird, sey C die Capacität des Hauptgefäßes bis f , in Litern, s die Anzahl der Maasse schwefliger Säure, die zur Entfärbung der aus dem Gefäße gewaschenen Lösung erfordert wird, S die Anzahl der zur Entfärbung von 1 Grm. Iod erforderlichen Anzahl; dann haben wir offenbar als hinreichende Annäherung

$$\frac{\delta' V}{V} = \frac{\frac{1s}{15,8 S}}{\frac{1,4367 Cp}{(1+\alpha t)760}}.$$

Nehmen wir an, Ozon sey allotropischer Sauerstoff mit der relativen Dichtigkeit $e : 1$, so ziehen sich $\delta' V$ Sauerstoff bei Verwandlung in Ozon zu $\frac{\delta' V}{e}$ zusammen. Folglich ist nach dieser Hypothese

$$\frac{\delta' V}{\delta V} = \frac{e}{e-1}.$$

Um diese Methode zu prüfen, wurden zwei ähnliche Gefäße mit reinem Sauerstoff gefüllt, von denen das eine ein mit neutraler Iodkalium-Lösung gefülltes Gläschen, und das andere ein mit gesäuerter und genau ebenso concentrirter Lösung desselben Salzes gefülltes Gläschen enthielt. Die neutrale Lösung war auch in die Heberöhren beider Gefäße gebracht. Nach Zerbrechung der Gläschen wurden die Niveaustände abgelesen und die Gefäße auf einige Tage bei Seite gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit fand sich, daß in demjenigen Hauptgefäß, welches die saure Lösung enthielt, ein Theil des Sauerstoffgases absorbiert worden, während in dem anderen keine Veränderung eingetreten war. Man las die Niveaustände wiederum ab und analysirte die Lösung im Hauptgefäß.

Das Gewicht des absorbierten Sauerstoffs, berechnet nach den vorhergehenden Formeln aus der volumetrischen Veränderung, betrug 0,0002188 Grm., während das aus der Analyse abgeleitete Gewicht 0,0002181 Grm. war. Die nahe Uebereinstimmung dieser Zahlen zeigt, dass die Methode einer bedeutenden Genauigkeit fähig ist.

Folgende Tafel enthält die Resultate von sechs, auf beschriebene Weise gemachter Versuche. Haupt- und Hülfsgefäße waren sorgfältig von ähnlichen Dimensionen construirt und zeigten sich bei Prüfung als genau zusammenarbeitend, so dass die Formel (3) direct anwendbar war.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$2x'$	31mm,5	— 3mm,0	— 18mm,5	— 48mm,5	51mm,0	39mm,0
$2(x'+\delta x')$	31,0	18	— 2,25	— 6,5	— 9,75	— 8,25
$2x$	4,0	38,5	— 0,5	16,5	72,5	65,0
$2(x+\delta x)$	— 78,0	— 2,75	— 55,25	— 5,0	— 39,0	— 27,5
C	0,0338	0,0306	0,0288	0,0279	0,0269	0,0346
t	9,1	5,4	5,7	5,1	4,5	4,5
I	0grm,0268	0grm,0684	0grm,0442	0grm,0674	0grm,0446	0grm,0621
S	22,6	47,95	30,85	49,5	36,8	44,43
H	777mm,0	772mm,5	763mm,0	751mm,0	747mm,2	751mm,0
t	11°,0 C.	13°,45 C.	9°,1 C.	9°,8 C.	14°,0 C.	14°,7 C.
$\frac{1}{H}$	0,000025	0,000024	0,000025	0,000026	0,000027	0,000036
$\frac{\delta V}{\delta V}$	0,932	0,938	0,947	0,927	0,952	0,933

Beim Vergleiche dieser Versuche mit den vorhergehenden wird man bemerken, dass sie nicht genau dasselbe Resultat geben. Ausgelegt wie sie dastehen, zeigen sie für das Ozon eine so zu sagen mehr als unendliche Dichtigkeit, in sofern die Menge des aus der Analyse abgeleiteten Sauerstoffs weniger beträgt als die der beobachteten Zusammenziehung entsprechende. Allein, obwohl jede Sorgfalt getroffen war, um alle Quellen von Unsicherheit zu vermeiden, ist es doch nicht unwahrscheinlich, dass dieser Unterschied zwischen der aus der Zusammenziehung und der aus der Analyse abgeleiteten Sauerstoffmenge aus einem geringen Fehler einiger der Data entstanden seyn mag, be-

sonders da er einen Fehler von $\frac{1}{1000}$ des gesammten Gases einschliessen würde.

Nimmt man aus den drei Versuchsreihen, wie sie da stehen, das Mittel, so giebt es, nach der allotropischen Hypothese, fast genau eine unendliche Dichte für das Ozon.

§. 5.

Die gewöhnliche Angabe, dafs ein gegebenes Volum von trockenem Sauerstoff ganz in Ozon verwandelt werden könne, ist irrig. Bei wiederholten Versuchen mit Röhren von verschiedener Gestalt und Gröfse fanden wir, dafs, unter den günstigsten Umständen, selbst durch die stille Entladung, nicht mehr als ein Zwölftel des Sauerstoffs in Ozon verwandelt werden kann, und durch Wirkung von Funken eine noch viel kleinere Menge. Wenn aber das Ozon so schnell entfernt wird, als es sich erzeugt, so kann die Umwandlung bis ins Unendliche getrieben werden. Hiezu wurde ein Apparat von der Form Fig. 15 Taf. III construiert. Bei *a* und *b* waren zwei feine Platindrähte in das Glas eingeschmolzt; bei *c* war eine Iodkalium-Lösung und *de* war mit Stücken von geschmolzenen Chlorcalcium gefüllt, welche das Ozon frei entweichen liefsen, den Dampf der Lösung aber zurückhielten, so dafs, während die Entladung immer im reinen und trocknen Sauerstoff stattfand, das Ozon langsam absorbirt ward. Die volumetrische Veränderung wurde durch Ablesen der Schwefelsäure in der bei *g* zugeschmolzenen Heberöhre *fg* gemessen. Der Versuch wurde fortgesetzt bis fünf Zwölftel des Sauerstoffs (dessen ganzes Volum 12 Cubikcentim. betrug) absorbirt war, und doch war die Wirkung nicht beendet. Man hielt es nicht für nöthig weiter fortzufahren, da die Arbeit des Drehens der Maschine sehr grofs war. Um den eben erwähnten Effect zu erlangen, hatte die Entladung der Maschine, obwohl in bester Ordnung, 24 Stunden lang durch die Röhre geleitet werden müssen.

Wird die elektrische Entladung durch verdünnten Sauerstoff geleitet, so sind die Erscheinungen anscheinend die-

selben wie bei dem Gase unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre. Wir füllten ein Gefäß mit Sauerstoff und pumpen es aus bis zu einem Druck von einem Zoll Quecksilber, in der Hoffnung, es möchte in diesem verdünnten Zustand eine größere Menge Sauerstoff in Ozon verwandelt werden als unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre; allein dieß war nicht der Fall. Wir beabsichtigen künftig diesen Theil der Untersuchung fortzusetzen, und besonders die Wirkungen elektrischer Entladungen auf Sauerstoff in verschiedenen Zuständen von Verdünnung und Verdichtung zu untersuchen.

Ozon, erhalten durch Elektrolyse, gab fast ähnliche Resultate wie die schon beschriebenen. Da das Volum des Sauerstoffgases, aus welchen der Ozon entstand, bei der Elektrolyse nicht direct beobachtet werden kann, so wurde es indirect ermittelt, indem man drei Gefäße in eine Reihe stellte und durch alle denselben Strom von elektrolytischem Sauerstoff leitete. Durch Erhitzen des ersten und letzten Gefäßes bis 300° C. und durch Beobachten der in jedem erzeugten Ausdehnung war es leicht, die Ausdehnung zu berechnen, welche in dem mittleren Gefäße stattgefunden haben würde, wenn dasselbe einer ähnlichen Behandlung unterworfen worden wäre. Diese Ausdehnung wurde als gleich angenommen der Zusammenziehung, welche stattfindet, wenn Ozon mittelst elektrischer Entladungen aus Sauerstoff gebildet wird. Endlich wurde der wirkliche Betrag des Ozons in dem mittleren Gefäß durch Einführung einer Iodkalium-Lösung bestimmt und der Betrag des ausgeschiedenen Iods durch Analyse ermittelt. Die einzelnen Versuche mit dem elektrolytischen Ozon stimmten nicht so gut mit einander als die mit den durch Entladungen dargestellten Ozon. Dieß entsprang zum Theil aus der sehr kleinen Menge des Ozons im elektrolytischen Sauerstoff, aber hauptsächlich aus der Unregelmäßigkeit dieser Menge zu verschiedenen Zeiten, selbst wenn der Strom sehr beständig durchgeleitet wurde; dieß machte es schwierig die vom Ozon herrührende Ausdehnung im mittleren Gefäß mit Si-

cherheit festzustellen. Unsere früheren Versuche gaben in der That ein meßbares Volum für Ozon ¹⁾ und als erste Approximation erhielten wir für dessen Dichtigkeit die Zahl 4. Allein als wir die Versuche vervielfältigten und alle möglichen Vorsichtsmaafsregeln zur Erlangung von Genauigkeit trafen, fanden wir, dafs der elektrolytische Ozon, wie der durch Entladung erzeugte, kein angebbares Volum besitzt.

Ozon wird unter gewöhnlichen Drucken nicht verdichtet in der Kälte, welche durch ein Gemisch von starrer Kohlensäure und Aether erzeugt wird. Ein Strom von elektrolytischem Sauerstoff, sehr langsam erst durch eine mit Schnee und Salz umgebene U-Röhre und dann durch ein in das Bad von Kohlensäure und Aether (-76°C.) getauchtes Schlangenrohr geleitet, erlitt keine Veränderung. Die Ozon-Reactionen waren, nach diesem langen Verweilen in der niedrigen Temperatur, beim Austritt des Gases aus dem Rohr, so stark als zuvor beim Eintritt in das Bad.

§. 6.

Wasserstoff, sorgfältig bereitet durch Wirkung verdünnter, frisch ausgekochter Schwefelsäure auf Zink, und gereinigt durch Leitung durch drei U-Röhren enthaltend respective Sublimatlösung, Aetzkali und Schwefelsäure, und endlich, um auch die letzte Spur von Sauerstoff fortzunehmen, durch ein mit metallischem Kupfer gefülltes und bis zur Rothgluth erhitztes Rohr, änderte sein Volum weder durch Funken, noch durch stille Entladungen. Er scheint ein viel besserer Elektricitäts-Leiter zu seyn als der Sauerstoff.

Mit *Stickstoff*, bereitet auf gewöhnliche Weise durch Beraubung der atmosphärischen Luft ihres Sauerstoffs mittelst erhitzten Kupfers, waren die Resultate gleichfalls negativ.

Unter den zusammengesetzten Gasen wird *Kohlensäure* rasch durch Funken und langsam durch stille Entladungen zersetzt; in beiden Fällen findet eine Ausdehnung statt.

1) *Proceedings of the Roy. Soc. Vol. VIII, p. 498 u. Vol. IX, p. 606.*

Cyan wird, unter Ablagerung von Kohle (?) sogleich durch Funken zersetzt; allein es leistet dem Durchgange der Elektrizität einen so großen Widerstand, daß die Wirkung der stillen Entladungen nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte.

Stickstoffoxydul wird durch Funken leicht angegriffen unter Bildung von Untersalpetersäure, deren charakteristische rothe Farbe deutlich sichtbar ist. Das primäre Resultat der Funkenwirkung ist eine Ausdehnung; allein läßt man das Gas stehen, so zieht es sich allmählich zusammen, in Folge der Absorption des Untersalpetersäure-Gases durch die Schwefelsäure in der Heberöhre. Es ist unmöglich den Betrag der ersten Ausdehnung zu bestimmen, da gleichzeitig eine gewisse Absorption stattfindet; allein bei einem unvollkommenen Versuch dazu war das Verhältniß der Ausdehnung zur nachfolgenden Zusammenziehung beinahe 1 : 2. Diefs entspricht einer Verwandlung von 8 Vol. Stickstoffoxydul in 4 Vol. Untersalpetersäure-Gas und 6 Vol. Stickgas. Die stille Entladung scheint dasselbe Resultat zu geben wie der Funke; allein da die Wirkung langsamer ist, so hindert die Absorption jeden Versuch, die anfängliche Ausdehnung genau zu bestimmen.

Stickstoffoxyd bietet das interessante Beispiel eines zusammengesetzten Gases dar, welches, unter dem Einfluß von Funken oder stillen Entladungen, eine Volumsverminderung erleidet, wie der Sauerstoff. Diefs ist unabhängig von der nachfolgenden Absorption der gebildeten Untersalpetersäure. Diefs Gas ist merkwürdig durch die Leichtigkeit, mit welcher es durch beide Formen der Entladung zersetzt wird. Der Durchgang von Funken während zwei Minuten durch eine Röhre, die etwa 5 Cubikcentim. enthielt, bewirkte eine Zusammenziehung des Gases zu neun Zehnteln seines ursprünglichen Volums, und nach einiger Zeit folgte eine zweite Zusammenziehung, nicht ganz doppelt so groß wie die erste, durch Absorption des Untersalpetersäure-Gases. Nach fortwährender Durchleitung von Funken bis die Zersetzung beendet war und nach Abwar-

tung der vollständigen Absorption des Untersalpetersäure-Gases, betrug der Rückstand etwas mehr als ein Viertel des ursprünglichen Gases. Dieser Rückstand bestand aus einer Mischung von 11 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoff. Offenbar ist das Endresultat ein wenig complicirt; allein es kann wenig Zweifel unterliegen, daß nicht die Wirkung der Funken darin besteht 8 Vol. Stickstoffoxyd in 4 Vol. Untersalpetersäure-Gas und 2 Vol. Stickstoff zu verwandeln. Diese Zersetzung kann eine unmittelbare Wirkung der Entladung seyn, oder auch kann das Stickstoffoxyd zunächst in gleiche Volume Stickstoff und Sauerstoff zerlegt werden, und der letztere, so wie er gebildet worden, sich mit unzersetztem Stickstoffoxyd verbinden.

Kohlenoxyd giebt Resultate von großem Interesse, deren Erforschung uns schon eine beträchtliche Zeit beschäftigt hat, aber noch nicht vollendet ist. Die Hauptthatsachen haben wir indess schon festgestellt, und da sie einige merkwürdige Analogien mit den beim Sauerstoff beschriebenen darbieten, so wollen wir sie hier kurz angeben, einer künftigen Mittheilung die vollständige Untersuchung vorbehalten.

Das Kohlenoxyd war bereitet durch Erhitzen von Oxalsäure mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure, und Absorbiren der Kohlensäure mittelst einer starken Aetzkallilauge. Das aus dem Apparat entweichende Gas trübte Kalk- oder Barytwasser nicht im Mindesten und wurde durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür vollständig absorbirt.

Als man der Wirkung der stillen Entladung dieses Gas aussetzte, zog es sich stetig zusammen, und der positive Platindraht überzog sich mit einem zusammenhängenden Absatz von Bronzefarbe. Nach einiger Zeit erschien auch eine Spur, aber nur eine Spur, desselben Absatzes auf der Spitze des negativen Drahts. Wenn man, nachdem eine Zusammenziehung von 50 bis 60 Mllm. in der Heberöhre erhalten worden, ein Paar elektrische Funken durch das Gas leitete, wurde, wie beim Sauerstoff, der grössere Theil der

Zusammenziehung vernichtet. Hitze wirkte in gleicher Weise, stellte aber nicht ganz das ursprüngliche Gasvolum wieder her.

Bei fortwährendem Durchleiten der stillen Entladung fuhr das Gas fort sich zusammenzuziehen und der Niederschlag am positiven Pol sich zu vermehren. Einige Portionen des Niederschlags fanden sich auch zerstreut an den Seiten der Röhre, wahrscheinlich von dem Drahte aus dahin geworfen. In einigen Fällen wurde der Versuch fortgesetzt bis sich das Gas auf etwa ein Drittel seines ursprünglichen Volums zusammengezogen hatte. Um diese Zusammenziehung zu erlangen, hatte man die Maschine sechszig Stunden lang arbeiten lassen müssen. Das rückständige Gas bestand aus Kohlensäure, Sauerstoff und unzersetztm Kohlenoxyd. Ein ähnlicher Absatz wurde erhalten als die Entladung zwischen Golddrähten, statt der Platindrähte, überging. Der Absatz schien in Wasser löslich zu seyn; seine Menge war aber so geringe, daß eine directe Analyse desselben ganz unmöglich war. Seine Zusammensetzung kann jedoch bestimmt werden, wenn man das Verhältniß der erzeugten Volume von Kohlensäure und Sauerstoff ermittelt. Es ist uns geglückt, eine Methode zu ersinnen, durch welche diese Analyse selbst bei weniger als 0,5 Cubikcentimet. der gemischten Gase ausgeführt werden kann: allein dieser Theil der Untersuchung ist noch unvollendet.

Atmosphärische Luft ist das einzige Gasgemenge, welches wir der stillen Entladung ausgesetzt haben. Wie reiner Sauerstoff erleidet sie eine Volumsverringering; allein die Zusammenziehung ist schneller beendigt und von geringerem Betrage als beim Sauerstoff. Wenn man, nach dem Durchgang der Entladung das Gefäß einige Stunden stehen läßt, findet man die Zusammenziehung vergrößert, und wenn man nun das Gasgemenge abermals der Wirkung der Entladung aussetzt, findet eine fernere Zusammenziehung statt. Andererseits zerstört Wärme nur einen Theil

der zuerst erzeugten Zusammenziehung. Alle diese That-
sachen sind leicht erklärt durch gleichzeitige Bildung von
Ozon und einem der höheren Oxyde des Stickstoffs, und
durch den beträchtlichen Einfluß der letzteren, die Bildung
des ersteren zu hemmen. Auf dieselbe Ursache ist es uns
geglückt, einen scheinbar anomalen Zustand des Sauerstoffs
zurückzuführen, welcher erzeugt wird, wenn man einige
Minuten lang einen Strom starker elektrischer Funken durch
jenes Gas leitet, welches eine Spur von Stickstoff enthält.

Durch diese Behandlung wird der Sauerstoff unfähig
sich unter der Wirkung der stillen Entladung zusammen-
zuziehen und in Ozon zu verwandeln, und er erlangt nur
durch Erwärmung oder durch ein mehrstündiges Stehenlas-
sen seine gewöhnliche Beschaffenheit. Wenn der Stickstoff
nicht mehr als $\frac{1}{300}$ des ganzen Volums beträgt, kann dieser
Zustand nicht mehr als zwei oder drei Mal hervorgebracht
werden. Anfangs vermutheten wir, es sey ein neuer (pas-
siver) Zustand des Sauerstoffs; allein wir nehmen jetzt kei-
nen Anstand, ihn von Gegenwart einer Spur von Unter-
salpetersäure-Gas, erzeugt durch die elektrischen Funken,
abzuleiten.

§. 7.

Es ist vielleicht zu früh, eine positive Erklärung der
eben in Bezug auf Ozon beschriebenen Thatfachen aufstel-
len zu wollen. Die vorstehende Untersuchung der volu-
metrischen Relationen hat für den Augenblick die Schwie-
rigkeit der Bestimmung der wahren Natur dieses Körpers
eher vergrößert als verringert. Um die experimentellen
Resultate zu vereinbaren mit der Ansicht, daß Ozon eine
allotropische Form des Sauerstoff sey, ist die Annahme nö-
thig, daß die Dichtigkeit desselben die irgend eines be-
kannten Gases oder Dampfes unermesslich übertreffe, in-
dem wir gesehen, daß sie nach der ersten und zweiten
Reihe der Versuche (§. 3 und 4) das Funzig- bis Sechzig-
fache der des Sauerstoffs und nach der dritten Reihe (4)
absolut unendlich ist. Selbst die früheren Resultate wür-

den es schon sechs Mal weniger dicht als das Lithiummetall machen und es eher in die Reihe der starren oder flüssigen Körper als in die der gasigen stellen. Es fragt sich dann: Kann dieser sonderbare Körper bei gewöhnlichen Temperaturen wirklich eine starre oder flüssige Substanz seyn, deren Theilchen im Zustand äußerster Zertheilung in dem Sauerstoff schweben, mit welchem es immer gemischt ist? Diese Frage wird, glauben wir, schwerlich eine bejahende Antwort zulassen. Denn nicht nur geht das Ozon, gemengt wie gewöhnlich mit Sauerstoff, durch mehre U-Röhren, die mit Schwefelsäure benähte Bimsteinstücke enthalten, sondern es zeigt auch noch seine charakteristischen Reactionen, wenn es viele Stunden in solchen Röhren verweilt hat. Außerdem ist in einer mit Sauerstoff gefüllten Röhre, selbst wenn ein Zwölftel des Gases in Ozon verwandelt ist, nicht der leiseste Nebel sichtbar, und es bildet sich auch nach langem Stehen kein Absatz.

Das Ozon bildet sich unter Umständen, welche die Möglichkeit ausschließen, es enthalte als Bestandtheil irgend ein Element außer Sauerstoff oder die Elemente des Sauerstoffs, falls dieser Körper sich späterhin als zusammengesetzt erweisen sollte. Wie zuvor erwähnt, sind unsere Versuche verträglich mit der allotropischen Ansicht und einer gewöhnlichen, obschon größeren Dichte als die des Sauerstoffs, sobald wir annehmen, daß, wenn Ozon mit Substanzen wie Iod oder Iodkalium-Lösung in Berührung kommt, ein Theil desselben unter Beibehaltung der Gasform in gewöhnlichen Sauerstoff zurückgeführt werde, während der andere in Verbindung eintritt, und daß diese in solcher Beziehung zu einander stehen, daß die von dem ersteren herührende Ausdehnung genau gleich sey der aus dem letzteren entspringenden Zusammenziehung. Wir halten diese Voraussetzung jedoch durchaus nicht für wahrscheinlich und können sie auch nicht vereinbaren mit den Resultaten (§. 3), die bei Einwirkung des Quecksilbers auf Ozon erhalten werden.

Betrachten wir die Umstände, unter denen Ozon gebildet wird, so finden wir sie verschieden von denjenigen, welche in anderen Fällen allotropische Modificationen erzeugen. Solche Elemente, z. B. Phosphor oder Schwefel, werden durch Wirkung der Wärme verändert, aber nicht durch elektrische Entladungen. Freilich ist aber die Zerstörung des Ozons oder, nach der allotropischen Hypothese, die Rückverwandlung desselben in Sauerstoff, durch Aussetzung einer Temperatur von 270° C. scheinbar analog der Wirkung der Wärme, durch welche der gewöhnliche Phosphor in die rothe Varietät verwandelt wird.

Ohne die allotropische Constitution des Ozons verwerfen zu wollen (obwohl die Resultate unserer volumetrischen Versuche schwer damit zu vereinbaren sind) wird es nicht uninteressant seyn, zu erwägen, ob die schon bekannten Thatsachen eine andere Erklärung zulassen. Da das Ozon sich durch elektrische Entladungen aus reinem, trockenem Sauerstoff bildet, so muß dieser, wenn es keine allotropische Form des Sauerstoffs ist, entweder ein mechanisches Gemeng oder eine chemische Verbindung von zwei oder mehreren Gasen seyn. Es ist wohl kaum nöthig, die erstere Hypothese zu betrachten, gemäß welcher der Sauerstoff in seinem gewöhnlichen Zustand ein mechanisches Gemenge wäre, wie die atmosphärische Luft ein solches von Stickstoff und Sauerstoff ist. Freilich ist die Zusammenziehung, welche beim Durchgange elektrischer Entladungen durch Sauerstoff stattfindet, auf den ersten Blick einer solchen Voraussetzung günstig, in sofern eine Verbindung von Gasen gewöhnlich begleitet ist von einer Verringerung oder keiner Veränderung des Volums; allein wir sind nicht im Stande gewesen, in seinen übrigen Reactionen irgend eine Thatsache zu entdecken, welche diese auch sonst unwahrscheinliche Ansicht über die Constitution des Sauerstoffgases unterstützte.

Endlich bleibt noch zu erwägen, ob nicht der Sauerstoff, bei Bildung des Ozons, eine tiefere Molecularveränderung erleide als es eine allotropische Modification ein-

schliesst, kurz, ob nicht dieses vermeintliche Element wirklich zersetzt werde. Wenn wir für den Moment unsere Aufmerksamkeit auf die Erscheinungen beschränken, welche sich beim Durchgange elektrischer Entladungen durch Sauerstoff darbieten, so werden wir finden, dass diese anziehende Hypothese eine einfache und plausible Erklärung von ihnen allen liefert. Man wird sogleich bemerken, dass die Umstände, unter welchen Ozon durch elektrische Entladungen aus Sauerstoff gebildet wird, genau dieselben sind, unter denen andere als zusammengesetzt bekannte Gase zersetzt werden. Der elektrische Strom ist einer von sehr hoher Intensität und deshalb sehr geeignet zur Zersetzung. Wenn er in Form der stillen Entladung durchgeleitet wird, findet eine starke Zusammenziehung des Gases statt, welche durch ein Paar elektrische Funken theilweis, und durch Wärme gänzlich zerstört wird. Beim Stickstoff und Wasserstoff werden solche Erscheinungen nicht beobachtet; das Volum dieser Gase wird von keiner Form der Entladung irgendwie afficirt.

Das Verhalten der Kohlensäure, wenn sie der Wirkung der stillen- oder der Funken-Entladung ausgesetzt wird, entspricht merkwürdig dem des Sauerstoffs. Die letztere Form der Entladung bewirkt in der Kohlensäure nur eine beschränkte Zusammenziehung und zerstört einen Theil der von der ersteren hervorgebrachten Zusammenziehung. Wenn ferner Stickstoffoxyd der Wirkung derselben Agentien ausgesetzt wird, findet sogleich eine Zusammenziehung statt, ohne Bildung irgend eines flüssigen oder starren Products, zum Beweise, dass in gewissen Fällen von Gaszersetzungen, die resultirenden Gase ein kleineres Volumen einnehmen als das ursprüngliche Product.

Nehmen wir an, der Sauerstoff werde durch elektrische Entladung zerlegt in eine neue Verbindung (Ozon), welche die nämlichen Bestandtheile wie der Sauerstoff selbst, aber in anderem Verhältnisse, enthalte, und in einen der Bestandtheile desselben, ähnlich wie Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff, oder Salpetersäure in Untersalpeter-

säure und Stickstoff zerlegt wird, so lassen die Resultate unserer Versuche eine leichte Erklärung zu. Eine der einfachsten Annahmen, die man zu dem Ende machen kann, ist die: dafs zwei Volume Sauerstoff aus einem Volume von U und einem Volume von V bestehen, vereinigt ohne Verdichtung (U und V seyen die vorausgesetzten Bestandtheile des Sauerstoffs) und dafs ein Volum Ozon aus zwei Volumen von U und einem Volume von V bestehe, und ferner, dafs durch die Wirkung von Wärme, Iod, u. s. w. das Ozon zerlegt werde in U und Sauerstoff.

Das Auftreten des Ozons am positiven Pol bei der Elektrolyse des Wassers, und die Bildung desselben durch den Einfluss eines so wirksamen Körpers wie der gewöhnliche Phosphor, scheint der Ansicht, dafs es das Resultat einer Zersetzung sey, nicht ungünstig zu seyn. Allein das gilt nicht von der Erzeugung desselben durch die Wirkung von Säuren auf solche Körper wie Bariumhyperoxyd. Sicher würde man nicht erwartet haben, unter den letzten Umständen einen Körper aus der Zersetzung hervorgehen zu sehen, und wenn auch die mit seiner Bildung verknüpften Thatsachen in diesen Fällen noch nicht mit Genauigkeit studirt worden sind, so scheint doch unzweifelhaft zu seyn, dafs wirklich Ozon gebildet wird.

Schliesslich müssen wir hinzusetzen, dafs die wenigen Versuche, welche wir zur Isolirung eines oder des anderen der vorausgesetzten Bestandtheile des Sauerstoffs unternommen haben, misslungen sind.

Wir sind noch in Fortsetzung dieser Untersuchung begriffen und hoffen bei einer künftigen Gelegenheit der K. Gesellschaft die Resultate unserer ferneren Versuche vorzulegen.

Zusatz (1860 Juli 12). Es ist vermuthet worden, dafs ein gewisser Theil der Zusammenziehung, welche der Durchgang elektrischer Entladungen durch Sauerstoff enthaltende Röhren erzeugt, entspringen möge aus der Wirkung dieses Gases auf die Platindrähte oder auf fein zertheiltes Platin, welches, wie bei Hrn. Gassiot's Versuchen durch die Wir-

kung der Entladung fortgeschleudert worden wäre. Wir haben daher folgenden Versuch gemacht, um zu ermitteln, ob ein solcher Vorgang unter den Umständen, unter welchen wir arbeiteten, stattgefunden habe. Bevor wir den Versuch beschreiben, ist es wohl passend zu sagen, daß beim Durchgang von Entladungen der Elektrisirmaschine keine Absonderung von metallischem Platin sichtbar ist, wie bei den Entladungen des Inductions-Apparats, eben so wenig ein anderes Zeichen eines Angriffs auf die Platindrähte. Im Gegentheil zeigen Drähte und Röhre ihr ursprüngliches Ansehen, nachdem sie häufig der abwechselnden Wirkung der Entladung und der Wärme ausgesetzt worden sind.

Ein Gefäß von der Form Fig. 16 Taf. III wurde mit reinem und trockenem Sauerstoff gefüllt. Es weicht von den gewöhnlich angewandten Röhren nur dadurch ab, daß das untere Ende des Behälters zu einem Haarröhrchen *ab* ausgezogen ist. Die Platindrähte waren wie gewöhnlich eingefügt, und ein Hilfsgefäß von derselben Gröfse und Gestalt war mit trockner Luft gefüllt. Nach Bestimmung des verhältnißmäßigen Ganges (*range*) beider Gefäße, wurden ihre Behälter in dem zuvor beschriebenen Apparat einer Temperatur von 300° C. ausgesetzt, um sie so genau wie möglich in denselben Zustand zu bringen. Als sie erkaltet waren, wurden die Niveaustände der Säure in den Heberöhren wiederum abgelesen, und dann die stille Entladung durch das Hauptgefäß geleitet bis an seiner Heberöhre eine Zusammenziehung von 27 Millim. erhalten war. Nun wurde das Ende der Capillarröhre des Behälters bei *a* abgeschnitten, und das Ende der Heberöhre *d*, welches die in der Figur abgebildete Gestalt besaß, in Schwefelsäure getaucht. Das offene Ende bei *a* wurde darauf verknüpft mit einem Apparat, welcher einen Strom von sorgfältig getrockneter Luft lieferte, und diesen liefs man einströmen, bis das ursprünglich in der Röhre enthaltene Ozon und Sauerstoffgas ganz durch trockne Luft verdrängt war. Klar ist, daß durch diese Vorkehrung das Ozon entfernt ward, während Platindrähte und Innenwand der Röhre genau

in demselben Zustand blieben wie nach dem Durchgange der Entladung. Die Röhre wurde jetzt mittelst der Spitze einer feinen Löthrohrflamme bei *c* zugeschmolzen und dadurch der Strom unterbrochen, so daß die gewöhnliche Säule von Schwefelsäure in der Heberöhre blieb. Beim Zuschmelzen derselben wurde sorgfältig darauf gesehen, daß sich die Luft in *e* nicht erwärme. Jetzt wurden Haupt- und Hilfsgefäß wieder in das Calorimeter gestellt und die Niveaustände abgelesen. Nachdem die Enden der Heberöhren zugeschmolzen worden, wurden die Behälter auf 300° C. gebracht. Wenn das Platin Sauerstoff zurückgehalten hätte, der sich bei 300° C. zu entwickeln vermochte, so hätte in dem Hauptgefäß eine Ausdehnung stattfinden müssen; allein dies war nicht der Fall. Die Niveauveränderung in seinem Schwefelsäure-Heber (berichtigt durch das Hilfsgefäß) betrug nicht 0,2 Millim., ein selten bei diesen Versuchen erreichbarer Grad von Genauigkeit.

- 1) Sehr zu bedauern ist, daß die geehrten Verfasser der eben geschlossenen Abhandlung keine Kenntniß hatten von den neueren Untersuchungen Schönbein's, denen gemäß die Bildung des *Ozons* aus Sauerstoff immer verknüpft ist mit der Entstehung eines anderen Körpers, der von dem geistreichen Baseler Chemiker mit dem Namen *Antozon* belegt wird, weil er polar entgegengesetzte Eigenschaften wie das Ozon besitzt und sich mit ihm zu Sauerstoff ausgleicht (Ann. Bd. CV (1858) S. 276 und Bd. CVI (1859) S. 307 und Bd. CVIII, S. 471). Gewiß muß jede Untersuchung über das Ozon ihr Ziel verfehlen, die das Antozon außer Acht läßt, und man kann daher nur wünschen, daß die irischen Chemiker bei Fortsetzung ihrer sonst so sorgsamen Arbeit auf jene zweite merkwürdige Entdeckung Schönbein's die gehörige Rücksicht nehmen.

P.

IV. Fortsetzung der Beiträge zur näheren Kenntniss des Sauerstoffs; von C. F. Schönbein.

(Mitgetheilt von Hrn. Verf. aus d. Gelehrt. Anzeig. d. Münchener Akad. Dec. 1859.)

I.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass in mehreren Fällen langsamer Verbrennung, finde diese in reinem oder atmosphärischen Sauerstoffe statt, unter anderen Erzeugnissen auch Wasserstoffsuperoxyd sich bildet (man sehe meine Abhandlung über die chemische Polarisirung des Sauerstoffes) ¹⁾, macht für künftige derartige Untersuchungen möglichst empfindliche und zuverlässige Reagentien auf diese merkwürdige Sauerstoffverbindung höchst wünschenswerth, vorzugsweise deshalb, weil dieselbe, wie dieß aus spätern Mittheilungen erhellen wird, bisweilen nur in so kleinen Mengen sich erzeugt, dass zu ihrer Nachweisung die bisher bekannten Mittel nicht ausreichen. Ich wenigstens wüßte nicht, wie mit Hülfe derselben in Wasser, das z. B. nur $\frac{1}{10000}$ HO_2 enthielte, noch mit völliger Sicherheit dieses Superoxyd erkannt werden könnte.

Die empfindlichsten chemischen Reagentien sind bekanntlich solche, durch welche lebhaftere Färbungen entweder hervorgebracht oder aufgehoben werden und über deren Auftreten oder Verschwinden das Auge sicher zu entscheiden vermag. Das Wasserstoffsuperoxyd nun ist eine Substanz, welche in kleinsten Mengen mit gewissen Materien zusammengebracht, solche Färbungen hervorruft oder vorhandene aufhebt und welche Wirkungen entweder auf einer durch HO_2 verursachten Oxydation oder Desoxydation beruhen.

1) Iodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung. Meinen Erfahrungen gemäß wird durch stark mit Wasser verdünnt-

1) Diese Ann. Bd. CVIII, S. 471.

tes HO_2 entweder gar kein Iod oder solches doch nur sehr langsam aus dem Iodkalium abgeschieden, folglich auch der mit diesem Salze vermischte Stärkekleister entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam gebläut. Ich finde aber, daß Wasser, welches nur $\frac{1}{300000}$ HO_2 enthält, wenn mit einigem dünnen Iodkaliumkleister vermischet, beim Zufügen verhältnißmäßig sehr kleiner Mengen einer stark verdünnten Eisenoxydulsalzlösung sich rasch tiefblau färbt, woraus erhellt, daß durch die erwähnten Mittel auch noch viel kleinere Quantitäten Wasserstoffsuperoxydes augenfälligst und sicher sich nachweisen lassen. In der That wird Wasser mit einem Halbmilliontel Gehaltes an HO_2 , welches man zum Behufe der Prüfung auf dieses Superoxyd in größerer Menge, z. B. zu 100 Grammen auf einmal anwendet, noch ziemlich stark gebläut. Diese Färbung tritt zwar bei einer so starken Verdünnung nicht mehr augenblicklich nach zugefügter Eisenoxydulsalzlösung ein, läßt jedoch nicht lange auf sich warten. Noch deutlich wahrnehmbar ist die eintretende Bläuung für das Auge selbst dann, wenn im Wasser nur ein Zweimilliontel Wasserstoffsuperoxydes sich vorfindet.

Hieraus erhellt, daß Iodkaliumkleister in Verbindung mit Eisenoxydulsalzlösung ein Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd ist, welches man sich nicht empfindlicher wünschen kann; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, daß zu solchen Reactionen frisch bereiteter Kleister angewendet werden muß, weil derselbe, wenn stark verdünnt, bei warmem Wetter ziemlich bald so sich verändert, daß die Stärke in Dextrin übergeht, was natürlich seiner Empfindlichkeit gegen Iod großen Eintrag thut, wie ich mich hievon durch mehrfache Beobachtung zur Genüge überzeugt habe. Noch muß ich hier eines anderen Umstandes gedenken, welcher einen sehr großen Einfluß auf die Empfindlichkeit unseres Reagens ausübt: es ist die An- oder Abwesenheit selbst kleiner Mengen von Säuren in dem Wasserstoffsuperoxyde. Ich habe vorhin erwähnt, daß Wasser, welches nur $\frac{1}{300000}$ HO_2 enthält, mit einigem Iod-

kaliumkleister vermischt, beim Zufügen verdünnter Eisen-
vitriollösung noch sofort auf das Tiefste gebläut werde.
Säuert man ein solches Wasser z. B. durch Schwefelsäure
auch nur sehr schwach an, so wird dasselbe, alles Uebrige
sonst gleich, den Iodkaliumkleister nicht mehr oder nur
äußerst schwach und langsam bläuen. Verdünnte Salzsäure
oder Salpetersäure wirkt in gleicher Weise und es ist kaum
nöthig ausdrücklich zu bemerken, daß besagtes HO_2 -haltiges
Wasser, nachdem es durch ein Alkali genau neutralisirt
worden, den Iodkaliumkleister wieder eben so stark wie
vorhin bläuet. Gesäuertes Wasser mit $\frac{1}{10000}$ Gehalt an
Wasserstoffsuperoxyd vermag unter Mitwirkung eines Ei-
senoxydsalzes allerdings sofort zu bläuen, obgleich es
diese Reaction schwächer als die gleiche säurefreie Flüssig-
keit zeigt.

2) *Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung.* Meine
früheren Versuche haben dargethan, daß aus einem Gemisch
der Lösung beider genannten Salze durch Wasserstoffsu-
peroxyd Berlinerblau gefällt wird, weil unter diesen Um-
ständen HO_2 das Eisenoxydsalz in ein Oxydsalz verwan-
delt. Da nun schon sehr kleine Mengen Berlinerblaues
verhältnißmäßig große Quantitäten Wassers zu bläuen ver-
mögen, so ließ sich zum voraus erwarten, daß eine ge-
mischte Lösung des Cyanid- und Eisenoxydsalzes ein sehr
empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd seyn
werde und meine darüber angestellten Versuche haben diese
Vermuthung auch vollkommen bestätigt.

Bei Anwendung desselben verfare ich in folgender
Weise: es wird in eine wäßrige Lösung des rothen Blut-
laugensalzes, welche ein Tausendtel dieses Cyanides ent-
hält, so viel einer stark verdünnten Eisenoxydsalzlösung
getropfelt, bis die Mischung eine merklich stark gelbbraune
Färbung angenommen. Vermischt man nun ein Volumen
dieser Flüssigkeit mit etwa einem Volumen Wassers, wel-
ches $\frac{1}{30000}$ HO_2 enthält, so grünt sich erst das Gemisch
und wird dasselbe, in Folge des sich bildenden Berliner-
blaues bald stark gebläut. Auf die angegebene Weise

läßt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel Wasserstoff-superoxydes, ja selbst noch weniger augenfällig nachweisen.

Auch hier muß ich bemerken, daß Wasserstoffsuperoxyd, concentrirteres und verdünnteres, durch die Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. beinahe vollkommen gehemmt wird, reducirend auf das Eisenoxydsalz einzuwirken, d. h. aus unserem Doppelreagens Berlinerblau niederschlagen. Selbstverständlich erhält es dieses Vermögen wieder durch genaues Neutralisiren der ihm beigemischten Säure. Wahrscheinlich beruht in den beiden erwähnten Fällen dieser hemmende Einfluß der Säuren auf der wohlbekannten Wirkung derselben, die Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxydes zu erhöhen. Aus diesen Angaben erhellt somit, daß stark verdünntes HO_2 , falls es mittelst Iodkaliumkleisters und Eisenoxydulsalzlösung oder durch ein Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung noch nachweisbar seyn soll, keine Spur von freier Säure enthalten darf.

3) *Kalipermanganatlösung.* Von dem übermangansauren Kali ist wohl bekannt, daß schon winzige Mengen desselben verhältnißmäßig sehr große Volumina Wassers roth färben. Wasser, das z. B. ein Hunderttausendstel Permanganates enthält, ist noch merklich stark gefärbt, und an Wasser mit einem Milliontel Salzgehaltes vermag das Auge noch deutlich einen Stich ins Rothe wahrzunehmen. Ich habe nun vor einiger Zeit gezeigt, daß durch das Wasserstoffsuperoxyd gelöstes Kalipermanganat zerstört, d. h. aus dieser Lösung Manganoxyd gefällt, ja die Uebermangansäure selbst zu Oxydul reducirt wird, falls der besagten Salzlösung oder dem Wasserstoffsuperoxyd, und noch besser beiden, etwas Schwefelsäure u. s. w. beigemischt ist. Da unter diesen Umständen ein Manganoxydulsalz gebildet wird, so besitzt deshalb HO_2 das Vermögen die angesäuerte Lösung des übermangansauren Kalis zu entfärben.

Wird zu gesäuertem Wasser mit $\frac{1}{30000}$ Gehalt an HO_2 so viel gesäuerte Permanganatlösung getropft, daß das Gemisch noch deutlich geröthet erscheint, so verschwindet

diese Färbung nach kurzer Zeit und ich finde, daß Wasser, in welchem nur ein Milliontel des Superoxydes enthalten ist, noch entfärbend auf das gelöste und angesäuerte Kalpermanganat einwirkt, obgleich nicht mehr augenblicklich. Um jedoch noch so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxydes zu erkennen, ist nothwendig, daß man etwas größere Quantitäten HO_2 -haltigen Wassers zur Prüfung anwende, weil begreiflicher Weise an dem größern Volumen einer solchen Flüssigkeit noch Färbung und Entfärbung deutlich sich wahrnehmen läßt, was an dem kleinern nicht mehr möglich ist.

4) *Indigotinctur und Eisenoxydulsalzlösung.* Die stark färbende Kraft des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaues kennt Jedermann und ich habe wiederholt bemerkt, daß dasselbe selbst durch concentrirteres Wasserstoffsuperoxyd nur allmählich, ungleich rascher dagegen zerstört werde, wenn man dem Gemisch etwas verdünnte Eisenoxydulsalzlösung beifügt. Wasser, welches $\frac{1}{300000}$ HO_2 enthält und durch Indigotinctur noch deutlich gebläut ist, entfärbt sich ziemlich rasch, nachdem man einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zugefügt hat, und ich will beifügen, daß durch das angegebene Mittel selbst noch ein Halbmilliontel HO_2 und weniger im Wasser sich nachweisen läßt.

5) *Chromsäure.* Von der Lösung dieser Säure ist bekannt, daß sie durch Wasserstoffsuperoxyd anfänglich gebläut, letzteres aber bald in Wasser und entweichendes gewöhnliches Sauerstoffgas zersetzt wird, ohne daß die Säure selbst von ihrem Sauerstoff verlöre. Nach meinen Versuchen wird jedoch auch CrO_3 zu Chromoxyd reducirt, falls ihre Lösung oder das Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelsäure u. s. w. enthält.

Wenn nun auch die oben erwähnten Reagentien gegen das Wasserstoffsuperoxyd ungleich empfindlicher als die Chromsäure sind, so ist diese doch sicherlich nach Jenen das empfindlichste, und läßt sich dieselbe in einer Anzahl von Fällen als solches bequem gebrauchen, wie die nachstehenden Angaben dies zeigen werden.

Nach meinen Erfahrungen wird Wasser mit $\frac{1}{10000}$ Gehalt an HO_2 durch verdünnte Chromsäure noch sehr deutlich gebläut, falls ein größeres Volumen solchen Wassers z. B. 20 Gramm in Anwendung kommt und durch SO_3 , NO_3 u. s. w. vorher etwas angesäuert worden ist. Ich muß nämlich bemerken, daß meinen Beobachtungen gemäß die Anwesenheit der genannten Säuren in HO_2 -haltigem Wasser die Stärke und Reinheit der durch Chromsäure hervorgebrachten blauen Färbung merklich erhöht und daß deshalb auch dadurch die Empfindlichkeit dieses Reagens gegen das Wasserstoffsuperoxyd gesteigert wird. Natürlich verschwindet diese Bläuung bald wieder, da unter den angegebenen Umständen die Chromsäure in Chromoxydsulfat, Nitrat u. s. w. verwandelt wird unter noch sichtlichher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

Merklich empfindlicher noch wird das Reagens dadurch gemacht, daß man es in Verbindung mit reinem Aether anwendet. Fünf Gramm Wassers, welches $\frac{1}{10000}$ HO_2 enthält, färben zehn Gramme Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, noch deutlich lasurblau.

Aus den voranstehenden Angaben geht hervor, daß wir in dem Iodkaliumkleister unter Mithilfe eines gelösten Eisenoxydsalzes, dem Gemisch einer Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung, der angesäuerten Kalipermanganatlösung und der Indigotinctur in Verbindung mit einem gelösten Eisenoxydsalze Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd besitzen, welche alle von überaus großer und ungefähr gleicher Empfindlichkeit sind. Sie können deshalb auch alle dazu dienen, uns die Anwesenheit verschwindend kleiner Mengen von HO_2 im Wasser eben so sicher als augenfällig nachzuweisen. Ich finde jedoch den Iodkaliumkleister und die angesäuerte Kalipermanganatlösung für den Gebrauch am Bequemsten und wende daher auch in der Regel bei meinen Untersuchungen auf HO_2 diese beiden Reagentien an. Im Falle ich mit Flüssigkeiten zu thun habe, die etwas reicher an Wasserstoffsuperoxyd sind, mache

ich von der verdünnten Chromsäurelösung in Verbindung mit reinem Aether Gebrauch.

Schließlich sey noch bemerkt, daß nur mit Hülfe der oben beschriebenen Reagentien es mir möglich wurde, die Thatsachen zu ermitteln, welche den Gegenstand der folgenden Mittheilung ausmachen und von denen ich glaube, daß sie einen nicht unwesentlichen Beitrag zur genauern Kenntniß der bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichem reinem oder atmosphärischem Sauerstoff erfolgenden langsamen Oxydation vieler Materien liefern werden.

II.

Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas unter dem Berührungseinflusse des Zinkes, Cadmiums, Bleies und Kupfers.

In einer früheren Abhandlung ist von mir gezeigt worden, daß bei der langsamen Verbrennung des Phosphor in atmosphärischem, d. h. gewöhnlichem Sauerstoff (O) neben ozonisirtem Sauerstoff (O) gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt, und da wir diese Verbindung als $\text{HO} + \text{O}$ betrachten dürfen, so zog ich hieraus den Schluss, daß bei der besagten Verbrennung der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Von der Vermuthung ausgehend, daß auch noch bei andern langsamen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen unorganischer Körper ein gleicher Vorgang stattfinde, richtete ich mein Augenmerk auf die oxydirbareren metallischen Elemente und stellte zunächst Versuche mit dem Zink an, einmal weil dieses Metall mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser in Berührung gesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich rasch sich oxydirt; ferner weil ich zuvor ermittelt hatte, daß selbst zertheiltes Zink verhältnißmäßig langsam desoxydirend auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt und gegen Letzteres auch das Zinkoxyd gleichgültig sich verhält, so daß also, ähnlich dem Phosphor und der phosphorigen Säure, auch das metallische Zink und dessen Oxyd mit HO_2 in Berührung

stehen können, ohne dafs dadurch diese sonst so leicht zersetzbare Verbindung augenblicklich zerstört würde. Andererseits haben meine früheren Versuche dargethan, dafs der ozonisirte Sauerstoff vom vertheilten Zinke schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Oxyd gierigst aufgenommen wird.

Sollte nun der neutrale Sauerstoff unter dem gleichzeitigen Berührungseinflusse des Zinkes und Wassers ebenso wie unter demjenigen des Phosphors und Wassers chemisch polarisirt werden, so müfste der in Folge hiervon auftretende negativ-active Sauerstoff sofort mit dem Metalle zu Oxyd sich verbinden und der gleichzeitig zum Vorschein kommende positiv-active Sauerstoff zunächst mit dem vorhandenen Wasser zu Wasserstoffsperoxyd zusammentreten, ohne dafs Letzteres von dem noch anwesenden Metalle oder seinem Oxyde sofort wieder zerstört würde. Erhielte man also bei der gleichzeitigen Berührung des Zinkes mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser aufser dem Zinkoxyd auch noch nachweisbare Mengen von HO_2 , so dürfte man nach meinem Ermessen aus einer solchen Thatsache den Schlufs ziehen, dafs, wie durch Phosphor und Wasser, so ebenfalls durch Zink und Wasser der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, wenn auch bei der langsamen Oxydation dieses Metalles kein freier ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommen sollte.

Vor der Hand mögen derartige hypothetische Ansichten manchem Chemiker noch sonderbar genug vorkommen; aber ich will es bei diesem Anlafs unverholen sagen, dafs sie allein es waren, welche mich veranlafsten zu versuchen, ob nicht unter dem Berührungseinflusse des Zinkes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Wasserstoffsperoxyd sich erzeugen lasse. Mag nun mit der Richtigkeit einer solchen Ansicht es sich verhalten, wie da will, jedenfalls hat mich dieselbe zur Entdeckung der merkwürdigen Thatsache geführt, dafs bei der langsamen, in feuchtem reinem gewöhnlichem oder atmosphärischem Sauerstoff stattfindenden Oxydation nicht nur des Zinkes, sondern auch noch anderer

Metalle, wirklich Wasserstoffsuperoxyd in merklicher Menge gebildet wird, wie darüber die nachstehenden Angaben auch nicht einen Schatten von Zweifel übrig lassen können.

Ich habe geglaubt, diese Bemerkungen der Angabe der von mir ermittelten neuesten Thatsachen vorausschicken zu sollen, weil ich der Meinung bin, daß die Kenntniß der Art und Weise, in der ein Forscher zur Entdeckung einer ungewöhnlichen Thatsache gelangt ist, beinahe eben so interessant sey, als diejenige des Ergebnisses der Forschung selbst, und gewiß wäre es für die Geschichte der Wissenschaft sehr wünschenswerth, wenn die Naturforscher häufiger und genauer, als sie dieß zu thun pflegen, ihre Fachgenossen mit den Wegen bekannt machten, auf welchen sie zu einer wissenschaftlich werthvollen Entdeckung geführt worden. Freilich erfordern solche Angaben eine Offenheit, bei welcher der Ehrgeiz und die Eitelkeit nicht immer ihre Rechnung finden, weil dieselben nicht selten Bekenntnisse von Irrthümern enthalten müssen, welche bekanntlich ungern genug öffentlich abgelegt werden.

Gehen wir nun zur nähern Beschreibung der oben erwähnten Versuche und ihrer Ergebnisse über.

1) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Zinkes.* In einer litergroßen Flasche wurden 100 Grm. Zinkspäne von reinster metallischer Oberfläche und 50 Grm. destillirtes Wasser mit reinem gewöhnlichem Sauerstoff etwa 10 Minuten lang lebhaft zusammengeschüttelt, während welcher Zeit das Wasser durch das einseitigen gebildete Zinkoxyd ein milchiges Aussehen annahm. Diese Flüssigkeit vom Metall abgegossen und filtrirt brachte folgende Wirkungen hervor.

a) Etwa fünf Gramme derselben, mit einigen frisch bereiteten verdünnten Iodkaliumkleisters vermischt, färbten sich bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenvitriollösung tiefblau.

b) Das gelbbraune, aus verdünnten Lösungen des Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxydsalzes (man sehe S. 283 dieser Mittheilung) bereitete Gemisch wurde

beim Vermengen mit unserer Flüssigkeit anfänglich grün und bald blau in Folge der stattfindenden Ausscheidung von Berlinerblau.

- c) Noch merklich stark durch Kalipermanganatlösung geröthetes und durch SO_3 etwas angesäuertes Wasser mit unserer ebenfalls schwach angesäuerten Flüssigkeit vermischt, wurde beinahe augenblicklich entfärbt in Folge der Reduction der Uebermangansäure und Bildung eines Manganoxydulsalzes.
- d) Unsere mittelst Indigotinctur noch deutlich gebläute Flüssigkeit wurde bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt.
- e) Die Flüssigkeit nur kurze Zeit mit Platinmohr, den Superoxyden des Bleies und Mangans oder den Oxyden der edlen Metalle geschüttelt, hat vollständig die Fähigkeit verloren, die eben angegebenen oxydirenden und desoxydirenden Wirkungen hervorzu-
bringen.

Ich will hier nicht unbemerkt lassen, dafs man bei diesen Versuchen anstatt des reinen Sauerstoffes auch atmosphärische Luft anwenden kann, um die gleichen Ergebnisse zu erhalten und füge noch bei, dafs bei lebhaftem Schütteln schon nach wenigen Minuten das vom Zink abgegossene und mit Iodkaliumkleister versetzte Wasser durch einige Tropfen Eisenvitriollösung merklich stark gebläut wird.

Aus obigen Angaben allein schon geht mit Gewifsheit hervor, dafs unsere Flüssigkeit Wasserstoffsperoxyd enthält: denn die unter dem Einflusse der Eisenvitriollösung bewirkte Ausscheidung von Iod aus Iodkalium (Bläuung des Iodkaliumkleisters), die Reduction der Uebermangansäure zu Oxydul, die Fällung von Berlinerblau aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxysalzlösung, die unter dem Einflusse eines Eisenoxysalzes bewerkstelligte rasche Zerstörung der Indigolösung und die Aufhebung dieser oxydirenden und desoxydirenden Eigenschaften

unserer Flüssigkeit durch Platinmohr, Bleisuperoxyd u. s. w. lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser HO_2 enthalten sey. Weiter unten sind aber noch einige andere Thatsachen angegeben, welche auch den Ungläubigsten überzeugen müssen, daß bei der langsamen Oxydation des Zinkes und noch anderer Metalle in feuchter Luft ziemlich namhafte Mengen Wasserstoffsuperoxydes sich bilden.

Viel rascher und bequemer läßt sich HO_2 -haltiges Wasser erhalten, wenn man anstatt reinen Zinkes das amalgamirte Metall anwendet, ein Verfahren, das ich Denjenigen empfehlen möchte, welche meine Versuche wiederholen wollen und welches ich auch deshalb hier näher beschreiben werde, weil dasselbe zu einem lehrreichen Collegienversuche sich eignet.

100 Grm. Quecksilbers und eben so viel Zinkspäne werden in einem Becherglase mit schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser übergossen und durch einen Glasstab miteinander in Berührung gebracht, unter welchen Umständen sich schnell ein grobpulveriges Amalgam bildet. Nachdem das Metallgemisch mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgewaschen worden, bringt man dasselbe, etwas locker geschichtet, auf einen Glastrichter mit etwas enger Ausflußmündung, damit das Amalgam nicht durchfallen kann; man setzt diesen Trichter auf eine Flasche und leitet aus einem etwas höher gestellten Gefäße durch einen engen Heber einen dünnen Strahl destillirten Wassers auf das Metallgemisch so, daß Letzteres nur spärlich und langsam von der Flüssigkeit bespült wird, d. h. das durchfließende Wasser und der atmosphärische Sauerstoff mit dem Amalgam in Berührung kommen. Sind auf diese Weise im Laufe einiger Minuten z. B. 300 Grm. Wassers nur einmal über das Amalgam geflossen, so wird diese Flüssigkeit schon die Eigenschaft besitzen mit Iodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung merklich stark sich zu bläuen, wie überhaupt alle die oben erwähnten Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Läßt man das gleiche Wasser

ein zweites, drittes u. s. w. Mal über das Zinkamalgame in der beschriebenen Weise fließen, so wird selbstverständlich diese Flüssigkeit etwas reicher an Wasserstoffsuperoxyd, so daß Wasser, welches z. B. zwölf Male über das Metallgemisch geflossen, die besagten Reactionen in sehr augenfälliger Weise verursacht.

Ohgleich bei dem beschriebenen Verfahren das Wasser klar abläuft, wie oft es auch über das Amalgam gegangen seyn mag und Letzteres sein metallisch glänzendes Aussehen längere Zeit hindurch beibehält, so bildet sich nichts destoweniger gleichzeitig mit HO_2 auch Zinkoxydhydrat, wie daraus erhellt, daß das Metallgemisch, nachdem es einige Zeit zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt worden, das mit ihm geschüttelte Wasser sofort stark milchig macht, was eben von dem erwähnten Zinkoxyde herrührt. Anstatt das Wasser langsam über das Amalgam laufen zu lassen, kann man diese Flüssigkeit auch in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche mit dem Metallgemisch schütteln und ist dies nur einige Sekunden lang geschehen, so wird das so behandelte Wasser schon das Vermögen besitzen, unter der oben erwähnten Bedingung den Iodkaliumkleister tief zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes augenfälligst hervorzubringen. Noch finde ich nöthig hier zu bemerken, daß weder Wasserstoffsuperoxyd noch Zinkoxydhydrat entsteht, wie lange man auch bei vollkommenem Ausschlusse des reinen oder atmosphärischen Sauerstoffes das reine Zink oder dessen Amalgam mit destillirtem Wasser in Berührung stehen lassen mag, was da zeigt, daß an der Bildung der beiden genannten Verbindungen der freie gewöhnliche Sauerstoff einzig und allein Theil hat. Eben so wenig hat das Quecksilber als solches irgend etwas mit der Erzeugung des Wasserstoffsuperoxydes u. s. w. zu thun; denn wie lange man auch dieses Metall mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser schütteln mag, so lassen sich in Letzterem doch nicht die geringsten Spuren von HO_2 nachweisen. Meinem Dafürhalten nach begünstigt das amalgamirte Zink die Erzeugung

des Wasserstoffsuperoxydes einfach deshalb, weil es durch das Quecksilber stärker vertheilt ist und daher dem Sauerstoff und dem Wasser eine größere Wirkungsoberfläche darbietet, als dieß das bloße Zink zu thun vermag. Hiezu kommt noch, daß das amalgamirte Zink sehr lange eine rein metallische Oberfläche sich erhält, während das reine Zink, wenn einige Zeit mit Wasser und Sauerstoffgas geschüttelt, ein mattes Aussehen annimmt, welcher Umstand hemmend auf die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes einwirken muß, weil für dieselbe *conditio sine qua non* ist, daß metallisches Zink gleichzeitig in unmittelbarer Berührung mit Sauerstoff und Wasser stehe.

Nach dem Gesagten möchte man vielleicht geneigt seyn zu vermuten, daß durch hinreichend langes Behandeln einer gegebenen Wassermenge mit Sauerstoff und Zink oder dessen Amalgam das Wasser gänzlich in Wasserstoffsuperoxyd verwandelt werden könnte. Sicherlich würde dieß auch geschehen, falls das genannte Metall gegen das gebildete HO_2 völlig gleichgültig sich verhielte. Dem ist aber nicht so, wie die Thatsache zeigt, daß HO_2 -haltiges Wasser, unter völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft, mit Zink oder seinem Amalgam in Berührung gesetzt, nach einiger Zeit seine oxydirenden und reducirenden Eigenschaften unter Bildung von Zinkoxydhydrat verliert, was beweist, daß das Metall auf Kosten des Wasserstoffsuperoxydes sich oxydirt, gerade so, wie auch die phosphorichte Säure dem mit ihr vermischten HO_2 allmählich Sauerstoff entzieht und dadurch sich in Phosphorsäure verwandelt.

Dieses Verhalten des Zinkes hat zur nothwendigen Folge, daß im Laufe der Behandlung des Metalles mit Wasser und Sauerstoff zwei einander entgegengesetzte Vorgänge stattfinden: Bildung und Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd, und klar ist, daß in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser auch im Falle einer erfolgreichen Erzeugung von HO_2 hievon selbst nicht eine Spur sich vorfindet, wenn von dieser Verbindung durch das Metall gleichzeitig wieder eben so viel zerstört als gebildet würde. Da

dieses aber nicht der Fall ist, d. h. beim Schütteln des Zinkes mit Wasser und Sauerstoff, anfänglich wenigstens, etwas mehr HO_2 erzeugt als zersetzt wird, so läßt sich dasselbe eben deshalb mit Hülfe der oben genannten so höchst empfindlichen Reagentien nachweisen und durch dieselben auch ermitteln, daß nur während einer sehr kurzen Zeit des Schüttelns der Gehalt des Wassers an HO_2 zunimmt, wie aus nachstehenden Angaben zu ersehen ist.

Nachdem in einer litergroßen Flasche 200 Grm. Zinkamalgames mit 200 Grm. Wassers und atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt worden waren, fand sich in dem abfiltrirten Wasser $\frac{72000}{1000000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{87000}{1000000}$ —, nach vier Minuten langem ununterbrochenen Schütteln $\frac{148000}{1000000}$ Wasserstoffsuperoxydes vor und nun konnte durch fortgesetztes Schütteln der Gehalt des Wassers an HO_2 nicht mehr vergrößert werden.

Diese Gehalte des Wassers an HO_2 wurden in folgender einfacher Weise bestimmt. Ich stellte mir erst eine Probestlüssigkeit von bekanntem HO_2 - Gehalte dar, z. B. von $\frac{148000}{1000000}$, welche durch SO_3 schwach angesäuert wurde und dann eine ebenfalls schwach angesäuerte und stark verdünnte, aber noch ziemlich tief gefärbte Kalipermanganatlösung. Hierauf wurde ermittelt, wie viele Tropfen der Letztern durch ein gegebenes Volumen des verdünnten Wasserstoffsuperoxydes sich entfärben lassen und fand ich, daß z. B. 20 Cubikcentim. dieser Flüssigkeit 24 Tropfen meiner normalen Permanganatlösung zu entfärben vermochten; so hatte ich ein Maass für die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydgehaltes des mit Zink und Sauerstoffgas geschüttelten Wassers. Wurden z. B. acht Tropfen der besagten Permanganatlösung durch 20 Cubikcentim. Wassers, das mit Zinkamalgam und atmosphärischer Luft eine Minute lang geschüttelt worden, vollständig entfärbt, so schloß ich daraus, daß die untersuchte Flüssigkeit $\frac{72000}{1000000}$ HO_2 enthalte, 16 entfärbte Tropfen zeigten die doppelte Menge von HO_2 an u. s. w. und ich will bei dieser Gelegenheit nicht un-

terlassen noch beizufügen, daß das auf seinen HO_2 -Gehalt zu prüfende Wasser vor seiner Vermischung mit der gesäuerten Kalipermanganatlösung immer durch SO_2 schwach angesäuert wurde, um die vollständige Reduction der Uebermangansäure zu Oxydul zu bewerkstelligen, d. h. die Ausscheidung von Manganoxyd zu verhindern und die gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen.

Wie vorhin bemerkt worden, läßt sich durch Schütteln des reinen Wassers mit Zinkamalgame und Sauerstoff eine Flüssigkeit erhalten, deren Maximumgehalt an Wasserstoffsuperoxyd nur etwa $\frac{1}{10000}$, im günstigsten Falle $\frac{1}{33000}$ beträgt; bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes ist es jedoch möglich an HO_2 merklich reichere Flüssigkeiten zu erhalten, und dieser Kunstgriff besteht einfach darin, anstatt des reinen HO_2 mit Schwefel- oder Salzsäure vermisches Wasser anzuwenden.

Wurden 200 Grm. Zinkamalgame mit eben so viel Wasser, das 1 Proc. Schwefelsäure enthielt, in einer litergroßen Flasche mit atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt, so enthielt die abgegosene Flüssigkeit schon $\frac{1}{30000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{1}{23000}$ —, nach vier Minuten $\frac{1}{17000}$ —, nach fünf Minuten $\frac{1}{10000}$ — und nach Minuten $\frac{1}{6000}$ Wasserstoffsuperoxydes. Längeres Schütteln vermochte den Gehalt des sauren Wassers an HO_2 nicht mehr zu steigern. Aus diesen Zahlen, die freilich nur als annähernd genau zu nehmen sind und welche bei jedem einzelnen Versuche wieder etwas anders ausfallen, ersieht man, daß bei Anwendung gesäuerten Wassers ungefähr in der gleichen Zeit Flüssigkeiten sich erhalten lassen, völlig acht Male reicher an HO_2 als diejenigen sind, welche man mit reinem Wasser gewinnen kann. Wahrscheinlich beruht dieser Einfluß der Säuren auch wieder auf ihrer bekannten Eigenschaft, den Grad der Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes merklich zu vermindern, welches Verhalten mich wenigstens veranlaßte, bei meinen Versuchen gesäuertes Wasser statt des reinen

anzuwenden, in der Hoffnung, dadurch an HO_2 reichere Flüssigkeiten zu erhalten.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, erreicht auch der Gehalt des gesäuerten und mit Zinkamalgam und Sauerstoff behandelten Wassers an HO_2 bald sein Maximum, was natürlich ebenfalls wieder seinen nächsten Grund in der Fähigkeit des amalgamirten Zinkes hat, selbst dem gesäuerten Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff zu entziehen, so dafs also auch beim Schütteln des gesäuerten Wassers mit dem Metallgemisch und Sauerstoff HO_2 gleichzeitig gebildet und zerstört wird, natürlich unter Erzeugung von schwefelsaurem Zinkoxyd.

Das gesäuerte und mit dem Maximum von HO_2 beladene Wasser, ein solches also, welches $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{6000}$ Wasserstoffsuperoxydes enthält, bringt folgende Reactionen hervor.

- a) Einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung mit etwa fünf Grammten besagter Flüssigkeit vermischt, färben Letztere anfänglich noch deutlich lasurblau, welche Färbung aber unter sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Chromoxydsulfat bald verschwindet, wodurch die Flüssigkeit schwach grünlich gefärbt wird. Bei Anwendung noch größerer Volumina des sauren HO_2 -haltigen Wassers werden natürlich diese Erscheinungen viel augenfälliger.
- b) Werden fünf Gramme solchen HO_2 -haltigen Wassers und zehn Gramme reinen Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung in einem Probegläschen einige Augenblicke zusammengeschüttelt, so erscheint der abgeschiedene Aether merklich stark lasurblau gefärbt.
- c) Die gesäuerte Lösung des Kalipermanganates mit unserer Flüssigkeit vermischt, verursacht, indem sie sich augenblicklich entfärbt, eine bemerkliche Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases.
- d) Ein Gemisch unserer Flüssigkeit mit Iodkaliumkleister wird beim Zufügen verhältnißmäfsig sehr kleiner Men-

gen von verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich ziemlich tief gebläut und noch tiefer und rascher, wenn die Säure der HO_2 -haltigen Flüssigkeit vorher durch ein Alkali genau neutralisirt worden.

e) Unsere Flüssigkeit durch Indigotinctur stark gebläut, entfärbt sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich.

f) Frische Guajakinctur mit unserer genau neutralisirten HO_2 -haltigen Flüssigkeit vermischt, färbt sich beim Zufügen einiger Tropfen Blutkörperchenlösung bald blau, welche Reaction bekanntlich ebenfalls dem Wasserstoffsuperoxyd zukommt, die aber säurehaltiges HO_2 nicht hervorbringt, trotz der Anwesenheit von Blutkörperchen.

Kaum wird nach den oben gemachten Angaben nöthig seyn, noch ausdrücklich zu bemerken, daß das gesäuerte HO_2 -haltige Wasser aus einem Gemisch von Kaliumeisen-cyanid- und Eisenoxydsalzlösung kein Berlinerblau niederschlägt, das zuvor neutralisirte dieß aber thut.

Die angeführten Thatsachen, denke ich, werden zur Genüge zeigen, daß beim Schütteln schwefelsäurehaltigen Wassers mit Zinkamalgam und gewöhnlichem Sauerstoff so viel Wasserstoffsuperoxyd erzeugt werden kann, daß damit die augenfälligsten und charakteristischsten Wirkungen dieser Verbindung sich hervorbringen lassen.

2) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Kadmiums.* Kadmiumspäne von reinster Oberfläche, oder noch besser das amalgamirte Metall mit reinem oder gesäuertem Wasser und gewöhnlichem reinem oder atmosphärischem Sauerstoff geschüttelt, verursachen die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd; es verhält sich, bezüglich der Erzeugung dieser Verbindung, das Kadmium überhaupt ganz und gar wie das Zink, weshalb alles, was unter dem voranstehenden §. angegeben worden ist, auch auf das Kadmium bezogen werden darf, was eine nähere Beschreibung der mit diesem Metalle von mir angestellten Versuche völlig überflüssig macht.

3) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Bleies.* Wird chemisch reines, auf volta'schem Wege dargestelltes und fein zertheiltes Blei mit reinem gewöhnlichem oder atmosphärischem Sauerstoff und destillirtem Wasser nur kurze Zeit geschüttelt, so besitzt die vom Metall und gebildeten Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit die Fähigkeit, den damit vermischten Stärkekleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung schon ziemlich stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Am bequemsten ist es jedoch, sich eines flüssigen Bleiamalgams zu bedienen, von welchem 100 Gramme nur einige Sekunden lang mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und funfzig Grammen destillirten Wassers geschüttelt zu werden brauchen, damit diese Flüssigkeit die oben erwähnten Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringe. Es tritt aber auch in diesem Fall bald ein Maximum des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes ein, das etwa $\frac{1}{30000}$ des angewendeten Wassers beträgt. Die Anwesenheit von Schwefelsäure in dem Wasser steigert ebenfalls in sehr merklichem Grade die Menge des gebildeten HO_2 , wie daraus erhellt, daß funfzig Gramme Wassers von 1 Proc. Schwefelsäuregehalt, drei Minuten lang mit dem Amalgame geschüttelt, durch verdünnte Chromsäurelösung schon deutlich gebläut werden und Aether mit solchem Wasser und einigen Tropfen gelöster Chromsäure geschüttelt, eine noch tiefere lasurblaue Färbung annimmt. Natürlich werden auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes von dem gesäuerten und mit Bleiamalgam und Sauerstoff geschüttelten Wasser in einer sehr augenfälligen Weise hervorgebracht; ich habe jedoch dasselbe nie über etwa $\frac{1}{30000}$ an HO_2 -Gehalt bringen können, wie lange ich es auch mit dem besagten Amalgam und Sauerstoff behandeln mochte und dieses Maximum trat schon nach wenigen Minuten ein.

Kaum ist nöthig beizufügen, daß sich unter diesen Umständen neben HO_2 gleichzeitig auch Bleioxydsulfat bildet,

wie b
Sulfat
4
flusse
mit K
mir n
mit H
super
hätten
Sache
hende
S
mit 5
felsäu
noten
zeigt
perm
etwa
lodk
auf d
säure
che
Sauer
verse
Zusa
schü
die
in d
Min
Ber
und
gen
von
spie
xim
oxy

wie bei der Behandlung des Zink- und Kadmiumamalgams Sulfate sich erzeugen.

4) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Kupfers.* Durch Schütteln des reinen Wassers mit Kupferspänen und gewöhnlichem Sauerstoffgas ist es mir nicht gelungen, eine Flüssigkeit zu erhalten, in der sich mit Hilfe der empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd auch nur schwache Spuren dieser Verbindung hätten nachweisen lassen. Anders verhält sich aber die Sache bei Anwendung gesäuerten Wassers, wie nachstehende Angaben darthun werden.

Schüttelt man z. B. 100 Gramme reiner Kupferspäne mit 50 Grammen destillirten Wassers von 1 Proc. Schwefelsäuregehalt in einer litergroßen Flasche nur 4 bis 5 Minuten lang mit atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so zeigt die abgegossene Flüssigkeit, mit meiner normalen Kalipermanganatlösung geprüft, schon einen HO_2 -Gehalt von etwa $\frac{1}{10000}$, weshalb auch die Flüssigkeit nicht nur den Iodkaliumkleister bei Zusatz verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläut, sondern auch durch verdünnte Chromsäurelösung eine deutlich lasurblaue Färbung annimmt, welche natürlich unter sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Chromoxydsulfat wieder verschwindet. Selbstverständlich färbt diese Flüssigkeit bei Zusatz einiger Tropfen Chromsäurelösung den mit ihr geschüttelten Aether stark lasurblau, wie sie überhaupt alle die das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringt so, daß nicht im Mindesten daran zu zweifeln ist, daß bei der gleichzeitigen Berührung zwischen Kupfer, schwefelsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff rasch schon merkliche Mengen HO_2 entstehen, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Kupferoxydsulfat. Wie in den oben erwähnten Beispielen tritt auch in dem vorliegenden Falle bald ein Maximumgehalt des gesäuerten Wassers an Wasserstoffsuperoxyd ein, was selbstverständlich darin wieder seinen Grund

hat, daß das metallische Kupfer desoxydirend auf HO_2 einwirkt.

Die Thatsache nun, daß das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit Wasser zu Wasserstoffsperoxyd sich zu verbinden, giebt der Vermuthung Raum, daß auch noch andere Metalle dieses Vermögen besitzen und ich will jetzt schon bemerken, daß ich bereits einige Thatsachen ermittelt habe, welche eine solche Vermuthung zur Gewissheit machen. Ich behalte mir jedoch vor, die Ergebnisse meiner Versuche über diesen Gegenstand in einer spätern Abhandlung mitzutheilen. Einige Ansichten über die in feuchter atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Oxydationsvorgänge überhaupt, zu welchen die oben mitgetheilten Thatsachen mich geführt haben, will ich in einem eigenen Abschnitte näher entwickeln.

III.

Ueber die langsame Oxydation unorganischer und organischer Körper in der atmosphärischen Luft.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, daß der gewöhnliche trockene Sauerstoff, wie auch die gleich beschaffene atmosphärische Luft gegen eine Reihe unorganischer und organischer Materien bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gleichgültig sich verhält, während unter sonst gleichen Umständen bei Anwesenheit von Wasser die gleichen Materien sich mehr oder weniger langsam oxydiren.

Die Chemiker haben geglaubt, den die langsame Oxydation begünstigenden Einfluß des Wassers dadurch erklären zu können, daß sie sagen: diese Flüssigkeit, indem sie den Sauerstoff auflöse, beraube denselben seiner Gasform, welche sie als einen physikalischen, der chemischen Affinität entgegenwirkenden Zustand betrachten. Der heutige Stand unseres chemischen Wissens über die verschiedenen allotropen Zustände des Sauerstoffes läßt, nach meinem Dafürhalten wenigstens, eine solche Erklärung kaum mehr zu, wie ich diess auch schon verschiedene Male und erst

vor Kurzem wieder in einer Mittheilung an die Akademie darzuthun versucht habe. Ob der Sauerstoff chemisch thätig oder das Gegentheil sey, hängt nicht sowohl von seinen Cohärenzverhältnissen als seinen allotropen Zuständen ab, worauf diese selbst auch immer beruhen mögen. Kann dieses Element doch in einem Zustand existiren, in welchem es auf eine Reihe von Sauerstoffverbindungen als ein kräftig reducirender Körper einzuwirken vermag.

Ich will meine Ansichten über den Vorgang der langsamen Oxydation im Allgemeinen und insbesondere über die Rolle, welche das Wasser dabei spielt, an einem einzelnen Falle, den ich schon längst als typisch für alle langsamen, in feuchtem reinem oder atmosphärischem Sauerstoffe stattfindenden Oxydationen angesehen habe, im Nachstehenden zu erläutern suchen und beifügen, daß die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand in meiner alten Meinung mich nicht wenig bestärkt haben. Dieser Fall ist die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft. Meine früheren Versuche haben gezeigt, daß Phosphor in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur weder im Dunkeln leuchtet, was schon früher bekannt war, noch sich oxydirt, selbst im Falle der Anwesenheit von Wasser. Ich liefs einmal bei gewöhnlicher Temperatur in einer hermetisch verschlossenen und mit reinstem Sauerstoffgas gefüllten Flasche ein Stück Phosphors von reinster Oberfläche und zur Hälfte von Wasser umspült, drei volle Monate hindurch verweilen, ohne daß sich während dieses langen Zeitraumes auch nur eine Spur von Säure gebildet hätte. Ob nun gleich unter diesen Umständen das vorhandene Wasser einigen Sauerstoff lösen mußte, so vermochte dieser flüssig gewordene Sauerstoff dennoch nicht, mit dem sonst so leicht oxydirbaren Phosphor eine chemische Verbindung einzugehen, aus welcher Thatsache erhellt, daß der gewöhnliche Sauerstoff, auch wenn er durch das Wasser seiner Gasform beraubt worden ist, den Phosphor doch nicht bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren vermag und er eine andere

als Cohäsionsveränderung erleiden muß, um unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zum Oxydationswerke befähigt zu werden.

Auch im verdünnten reinen und vollkommen trockenem Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor weder, noch oxydirt er sich bei gewöhnlicher Temperatur; bei Anwesenheit von Wasser treten jedoch unverweilt beide Erscheinungen auf und zwar, alles Uebrige sonst gleich (Verdünnungsgrad und Temperatur), um so lebhafter, je feuchter der verdünnte Sauerstoff ist. Dafs bei diesem Leuchten und der Säuerung des Phosphors immer auch ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein komme und von demselben jene beiden Vorgänge bedingt werden, habe ich schon vor Jahren zu zeigen gesucht.

Wie in reinem verdünntem und völlig wasserfreiem gewöhnlichem Sauerstoffgase, so auch in gänzlich trockenem durch Stickgas verdünntem Sauerstoff, d. h. in atmosphärischer Luft, verhält sich der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur durchaus gleichgültig. Dieser Körper leuchtet darin nicht, oxydirt sich nicht, wie auch kein ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt. Die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser bewirkt aber wie in jenem — so in diesem Falle Leuchten und Oxydation des Phosphors, wie auch das Auftreten ozonisirten Sauerstoffes und zwar finden diese Vorgänge um so lebhafter und rascher statt, alle übrigen Umstände sonst gleich, je reichlicher das Wasser vorhanden.

Ich selbst habe bisher geglaubt, dafs durch die Gegenwart des Wassers der Oxydation des Phosphors nur deshalb Vorschub geleistet werde, weil jene Flüssigkeit von diesem Körper die um ihn sich bildende Säure fortwährend entferne und dadurch zwischen demselben und dem vorhandenen Sauerstoff eine unmittelbare Berührung unterhalte, welche für die Ozonisation des Sauerstoffes und somit auch für die Oxydation des Phosphors eine unerläßliche Bedingung ist. Seit ich aber gefunden, dafs bei der langsamen Verbrennung des letztgenannten Körpers nicht nur

ozonis
zeitig
überd
deren
wesen
erzeug
samen
scher
geord
B
ser m
tet, v
oder
Es z
ser,
nur
tiv-a
oder
einig
wesh
phor
einen
A
stoff
hern
sche
phor
dafs
tral
Pho
PO
per
sich
tral
gur
ein
bal

ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, sondern gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und ich überdies in neuester Zeit ermittelt habe, daß noch in anderen Fällen langsamer Oxydation, bei welchen die Anwesenheit von Wasser durchaus nothwendig ist, sich HO_2 erzeugt, so kann ich nicht umhin, bei der besagten langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft, dem Wasser noch eine andere als bloß untergeordnete, d. h. Auflösungsrolle beizulegen.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxyd Wasser mit positiv-activem Sauerstoff chemisch vergesellschaftet, weshalb sich auch diese Verbindung mit HO und O oder Θ auf unmittelbarem Wege nicht hervorbringen läßt. Es zeigt diese Thatsache mit andern Worten, daß das Wasser, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, nur Affinität zu Θ , nicht aber zum neutralen- oder negativ-activen Sauerstoff habe. Und eben in dieser Fähigkeit oder Neigung des Wassers mit Θ zu $\text{HO} + \Theta$ sich zu vereinigen, bin ich geneigt, den nächsten Grund zu sehen, weshalb das Wasser auf die langsame Oxydation des Phosphors und anderer Körper: des Bleies, Kadmiums u. s. w. einen so entscheidenden Einfluß ausübt.

Aus dem gleichzeitigen Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes und Wasserstoffsuperoxydes, welches meinen früheren Mittheilungen gemäß bei der in feuchter atmosphärischer Luft stattfindenden langsamen Verbrennung des Phosphors wahrgenommen wird, habe ich den Schluß gezogen, daß unter dem Berührungseinflusse dieses Körpers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt, in Folge hievon der Phosphor zunächst durch den negativ-activen Sauerstoff zu PO_3 oxydirt und das Wasser durch Θ in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt werde. Wenn ich nun auch der Ansicht bin, daß bei dieser chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes der Phosphor durch seine große Neigung, mit Θ zu phosphorichter Säure sich zu verbinden, eine bedeutende Rolle spiele, so ist nach meinem Dafürhalten das Wasser seiner Fähigkeit halber, mit Θ sich che-

misch zu vergesellschaften, nicht weniger in Betracht zu ziehen. O zwischen zwei Materien gestellt, von welchen die Eine mit \ominus , die Andere mit \oplus sich zu vereinigen strebt, wird, worauf auch immer die entgegengesetzt thätigen Zustände des Sauerstoffs und das Hervorrufen dieser chemischen Gegensätze beruhen mögen, leichter chemisch polarisirt werden, als dies in dem Falle geschieht, wo nur die Eine dieser Einwirkungen auf den neutralen Sauerstoff stattfindet. Man könnte vielleicht die unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors und Wassers zu Stande kommende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes mit der Zersetzung des Wassers vergleichen, welche bewerkstelligt wird, wenn man diese Verbindung zwischen zwei Stoffe stellt, von denen der Eine den Sauerstoff, der Andere den Wasserstoff anzieht, während eine solche Zersetzung nicht erfolgt, falls nur Einer dieser Stoffe mit dem Wasser in Berührung gesetzt wird. Freilich hinkt dieser Vergleich in sofern, als die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes keine eigentliche Zersetzung, sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes ist, wie auch die Depolarisation, welche beim Zusammentreffen von \oplus und \ominus stattfindet, nicht als eine chemische Verbindung beider Sauerstoffarten im gewöhnlichen Sinne, sondern nur als eine Ausgleichung der entgegengesetzten Zustände dieses Körpers angesehen werden kann.

Wenn die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erfolgende Bildung von phosphorichter Säure nach meinem Ermessen dem hiebei auftretenden negativ-activen Sauerstoff zunächst beizumessen ist, und das gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxyd neben der entstandenen phosphorichten Säure zu existiren vermag, ohne dafs dieselbe augenblicklich noch höher oxydirt und HO_2 zu Wasser reducirt würde, auch der Phosphor selbst mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung stehen kann, ohne dieses sofort zu desoxydiren, so nehmen dennoch PO_3 und P allmählich Sauerstoff aus HO_2 auf, woraus erhellt, dafs auch

das Θ dieser Verbindung zur Oxydation beider Materien beiträgt.

Was nun die langsame Oxydation des Zinkes, Kadmiums, Bleies und Kupfers betrifft, welche sie in Berührung mit unthätigem Sauerstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, wobei, obigen Angaben gemäß, neben den Oxyden der genannten Metalle ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so halte ich dafür, daß dieselbe ganz so wie die langsame Verbrennung des Phosphors zu Stande komme. Die genannten Metalle spielen gegenüber dem neutralen Sauerstoff die Rolle des Phosphors und natürlich nehme ich an, daß in diesen Fällen auch das Wasser gerade so wirke, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Die ersten Antheile des vorhandenen Zinkes u. s. w. werden durch Θ oxydirt, aber auch das Θ des unter diesen Umständen gebildeten Wasserstoffsuperoxydes vergesellschaftet sich nach und nach mit den Metallen, so daß die Bildung ihrer Oxyde auf Rechnung beider thätigen Sauerstoffarten geschrieben werden muß.

Dürfen wir aber annehmen, daß die langsame Oxydation, welche bei Anwesenheit von Wasser der Phosphor, das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer in gewöhnlichem Sauerstoff erleiden, trotz der verschiedenen Natur dieser Körper auf die gleiche Weise erfolge, so wird auch die Vermuthung keine allzu gewagte seyn, daß für die langsame Oxydation aller unorganischen und organischen Substanzen, welche in feuchtem atmosphärischem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, die langsame Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft der Typus sey, daß alle Oxydationen dieser Art somit zunächst auf einer durch die oxydirbaren Materien und das Wasser bewerkstelligten chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes beruhen, d. h. dieser Vorgang jeder Oxydation, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff verursacht, vorangehe. Mag es sich aber mit dieser Annahme verhalten, wie

da will, so viel ist heute schon jedenfalls gewiss, daß bei einer Anzahl solcher Oxydationen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und der in dieser Verbindung enthaltene thätige Sauerstoff an dem Oxydationswerk einen wesentlichen Theil nimmt, weshalb es für mich in hohem Grade wahrscheinlich ist, daß bei allen, durch feuchten Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen das dabei entstehende Wasserstoffsuperoxyd eine bisher noch nicht geahnte Rolle spielt, wie z. B. beim Rosten der Metalle; bei der Bereitung des Kupfervitriols mittelst Kupferspänen, schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischer Luft; bei der Verwesung organischer Materien; beim thierischen Athmungsproceß u. s. w.

Die Aufgabe der Chemiker besteht nun vorerst darin, mit Hülfe der so empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd, welche uns jetzt zu Gebot stehen, das Auftreten dieser merkwürdigen Verbindung in möglichst vielen Fällen langsamer Oxydation nachzuweisen, und was mich selbst betrifft, so werde ich diesem in theoretischer Hinsicht so höchst wichtigen Gegenstande meine ganze Aufmerksamkeit in der nächsten Zeit zuwenden, weil ich die feste Ueberzeugung hege, daß die auf diesem Gebiete angestellten Forschungen zu Ergebnissen führen müssen, in hohem Grade geeignet, den wichtigsten aller chemischen Vorgänge uns verständlicher zu machen, als er es bis jetzt gewesen ist.

FAL

Die
mittel
Bei d
sung
säure
sung
sehr
Ganz
Chor
Tellu
S
schei
diene
des I
vollk
aber
der s
nur,
stoff
richt
im V
und
um
Weg
Fälle
wird
Es g
nung

V. *Chemisch-analytische Beiträge;*
von Heinr. Rose.

Ueber die quantitative Bestimmung des Tellurs.

Fällung des Tellurs durch schweflichte und durch phosphorichte Säure.

Die schweflichte Säure ist immer noch das beste Fällungsmittel des Tellurs aus den Lösungen der tellurichten Säure. Bei dieser Fällung ist nur zu bemerken, daß wenn die Lösung der tellurichten Säure nur wenig Chlorwasserstoffsäure enthält, ungefähr gerade nur so viel als zu ihrer Lösung nothwendig ist, die schweflichte Säure das Tellur nur sehr langsam und unvollkommen fällt, selbst wenn das Ganze auch erhitzt wird. Bei einem größeren Zusatz von Chlorkwasserstoffsäure hingegen erfolgt die Ausscheidung des Tellurs schnell, besonders beim Erhitzen.

Statt der schweflichten Säure kann man sich zur Ausscheidung des Tellurs auch der phosphorichten Säure bedienen, oder vielmehr der Säure, welche durchs Zerfließen des Phosphors entstanden ist. Die tellurichte Säure wird vollkommen durch phosphorichte Säure zu Tellur reducirt, aber die Reduction geschieht weit langsamer, als vermittelt der schweflichten Säure, und auch wie bei dieser gelingt sie nur, wenn eine nicht zu geringe Menge von Chlorkwasserstoffsäure vorhanden ist. Man muß die Lösung der tellurichten Säure mit der phosphorichten Säure mehrere Male im Wasserbade bis zu einem dünnen Syrup abdampfen, und diesen von Neuem im Wasser lösen und abdampfen, um endlich alles Tellur aus der Lösung auszuschcheiden. Wegen der weit größeren Schwierigkeit, welche bei der Fällung des Tellurs durch phosphorichte Säure stattfindet, wird man dieselbe nicht der schweflichten Säure vorziehen. Es giebt indessen einige Fälle, namentlich bei der Trennung der tellurichten Säure von den alkalischen Erden, wo

zur Reduction des Tellurs die phosphorichte Säure der schweflichten Säure vorzuziehen ist.

Reduction der oxydirten Tellurverbindungen durch Cyankallium.

Das Cyankalium ist schon von Oppenheim zur Ausscheidung des Tellurs, und zur Trennung desselben vom Selen benutzt worden ¹⁾, aber die mitgetheilten Versuche geben dabei einen ziemlich bedeutenden Verlust an Tellur. Die völlige Reduction des Tellurs aus seinen oxydirten Verbindungen durchs Schmelzen mit Cyankalium gelingt indessen, aber nur bei Anwendung vieler Vorsichtsmaafsregeln.

Wird tellurichte Säure oder Tellursäure (oder die Verbindungen derselben) mit Cyankalium in einem gut bedeckten Porcellantiegel geschmolzen, und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, so scheidet sich sogleich metallisches Tellur (in krystallinischen Nadeln) aus; zugleich bildet sich vorübergehend eine weinrothe Lösung von Tellurkalium, aus welcher das Tellur bei Berührung mit der Luft ausgeschieden wird, was man noch befördern kann, wenn man durch die Lösung einen Strom von atmosphärischer Luft leitet. Man erhält indessen nach vielfältigen Versuchen nicht die ganze Menge des in den Verbindungen enthaltenen Tellurs, auch wenn man die Menge des Cyankaliums sehr vermehrt und das Schmelzen lange fort dauern läßt. Man erhält gewöhnlich ungefähr nur 93 bis 94 Proc. und oft bedeutend weniger an metallischem Tellur von der Menge, welche in der oxydirten Verbindung enthalten war. Dieser Verlust wird nicht vermieden, wenn man die zu untersuchende tellurhaltige Verbindung erst mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali oder von Cyankalium befeuchtet, damit eintrocknet und dann erst mit einem Ueberschufs von Cyankalium schmelzt. Auch dadurch vermeidet man den Verlust nicht, dafs man das Gemenge der Tellurverbindung mit Cyankalium mit einer

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 279.

Schicht von Chlorkalium bedeckt, und dann das Ganze im Porcellantiegel schmelzt.

Aus der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit kann man nach Uebersättigung derselben mittelst Chlorwasserstoffsäure durch schweflichte Säure geringe Mengen von Tellur fallen, welche indessen lange nicht den Verlust decken.

Beim Schmelzen der oxydirten Tellurverbindungen oder des metallischen Tellurs mit Cyankalium bildet sich nur Tellurkalium (nicht Tellurecyankalium) das sich mit schön weinrother Farbe in Wasser auflöst, in welcher Lösung indessen sehr schnell das Kalium oxydirt wird, während das Tellur sich ausscheidet. Wird während des Schmelzens der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgehalten, so oxydirt sich schon während des Schmelzens das Kalium des gebildeten Tellurkaliums, und die obere Schichten der geschmolzenen Masse enthalten metallisches Tellur, während die unteren Schichten aus unzersetzt Tellurkalium bestehen. Ein sehr kleiner Theil des Tellurs auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse kann sich vorübergehend zu tellurichter Säure oxydiren; beim ferneren Schmelzen wird diese aber durch das Cyankalium zum Theil wieder reducirt. Ein anderer kleiner Theil des ausgeschiedenen metallischen Tellurs verflüchtigt sich aber von der Oberfläche der geschmolzenen Masse und man kann deutlich bemerken, daß die Innenseite des Porcellandeckels mit einem geringen schwarzen Sublimat bekleidet ist. — Wird tellurichte Säure mit Cyankalium gemengt im offenen Porcellantiegel beim Zutritt der Luft geschmolzen, so kann man es schon durchs Schmelzen von einer Viertelstunde dahin bringen, daß die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, eine farblose Lösung giebt, aus welcher sich kein Tellur metallisch abscheidet. — Diefes sind die Ursachen des Verlusts, den man auch bei Anwendung aller Sorgfalt nicht vermeiden kann.

Hr. Finkener erhielt bei einem Versuche, als er 1,0125 Grm. tellurichter Säure, welche 0,810 Grm. metallisches Tellur enthalten, mit der fünffachen Menge von Cyanka-

lium geschmolzt hatte, nur 0,742 Grm., und aus der filtrirten Flüssigkeit durch schweflichte Säure 0,008 Grm. Tellur. Es sind dies nur 91,60 und 1,00 Proc. des in der angewandten Säure enthaltenen Tellurs.

In einem anderen Versuche gaben 0,616 Grm. tellurichter Säure, welche 0,493 Grm. Tellurmetall enthalten, durchs Schmelzen mit der sechsfachen Menge von Cyankalium 0,432 Grm. oder nur 87,63 Proc. Tellur. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch schweflichte Säure noch 0,020 Grm. oder 4,06 Proc. Tellur erhalten.

Bei einem dritten Versuche gaben 0,771 Grm. tellurichter Säure, 0,617 Grm. Tellur enthaltend, mit der zwölffachen Menge von Cyankalium geschmolzen, 0,5755 Grm. Tellur oder 93,27 Proc. Die abgeschiedene Flüssigkeit gab vermittelst schweflichter Säure noch 0,009 Grm. oder 1,46 Proc. Tellur.

In einem vierten Versuche wurden 0,6005 Grm. tellurichter Säure (0,4806 Grm. Tellur enthaltend) mit etwas kohlen saurem Natron bedeckt, mit Wasser befeuchtet, getrocknet und dann mit Cyankalium geschmolzen. Es wurden 0,445 Grm. oder 92,59 Proc. Tellur erhalten. Das Tellur in der abfiltrirten Flüssigkeit wurde nicht bestimmt.

Bei einem fünften Versuche wurde 0,5415 Grm. tellurichter Säure (0,433 Grm. Tellur enthaltend) mit der zehnfachen Menge von Cyankalium, das mit vielem Chlorkalium gemengt worden war, geschmolzen. Es wurden nur 0,369 Grm. Tellur oder 85,18 Proc. erhalten. Das in der abfiltrirten Flüssigkeit aufgelöste Tellur wurde nicht bestimmt.

Man vermeidet mehr den Verlust, wenn man die tellurichte Säure mit Cyankalium mengt, das Gemenge in eine lange Glasröhre von breitem Durchmesser bringt, welche an dem unteren Ende zugeschmolzen ist, es mit einer Schicht von Cyankalium bedeckt und es darauf einer schwachen Rothglühhitze aussetzt. Hr. Finkener behandelte auf diese Weise 1,0625 Grm. tellurichte Säure (die 0,8504 Grm. Tellur enthalten). Er erhielt nach der Behandlung mit Wasser 0,832 Grm. metallisches Tellur oder 97,88 Proc.

und aus der von Tellur getrennten Flüssigkeit durch schweflichte Säure noch 0,011 Grm. oder 1,30 Proc.; es wurde also auf diese Weise fast die ganze Menge des Tellurs erhalten, welche in der angewandten tellurichten Säure enthalten war; ein kleiner Theil derselben hatte sich indessen der Reduction mittelst Cyankaliums entzogen.

Man vermeidet den Verlust an Tellur nicht, wenn man die tellurichte Säure mit Cyankalium gemengt in einem Porcellantiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Man kann sich dazu des früher in diesen Annalen beschriebenen Apparats bedienen ¹⁾.

Sorgt man dafür, daß namentlich das Erkalten der geschmolzenen Masse nur in reinem Wasserstoffgas stattfindet, so giebt dieselbe mit luftfreiem Wasser eine weinrothe Lösung, aus welcher man durch Einleiten von atmosphärischer Luft das Tellur abscheiden kann. Nur eine kleine Menge des Tellurs ist in der abfiltrirten Flüssigkeit als tellurichte Säure enthalten, und kann durch schweflichte Säure aus derselben abgeschieden werden; die Menge desselben kann einige Procente betragen.

Da indessen in dem beschriebenen Apparate es schwer ist, vollständig zu verhüten, daß die schmelzende Masse, namentlich während des Erkaltes, bisweilen von einer geringen Menge von atmosphärischer Luft berührt wird, so hat man hierbei einen Verlust an Tellur; ein Theil desselben ist als tellurichte Säure in der vom metallischen Tellur abfiltrirten Flüssigkeit, ein anderer Theil hat sich verflüchtigt.

Als Hr. Finkener auf diese Weise 0,6585 Grm. tellurichte Säure (in denen 0,527 Grm. Tellur enthalten sind) behandelte, erhielt er nur 0,475 Grm. Tellur oder 90,18 Proc. Die Menge des Tellurs, die als tellurichte Säure in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten war, wurde nicht bestimmt.

Man kann aber den Verlust des Tellurs bei der Reduction der tellurichten Säure mittelst Cyankaliums in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf die Weise ganz vermeiden,

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 122.

dafs man das Schmelzen in einem kleinen Kolben mit langem Halse vornimmt. Die Glasröhre, welche das gut getrocknete Wasserstoffgas zuführt, geht durch einen Kork, womit der Kolben verschlossen ist, bis auf 8 bis 10 Millim. Abstand auf das Gemenge der oxydirten Tellurverbindung mit dem Cyankalium. Es ist nicht nöthig, letzteres zu zerreiben, und es mit der Tellurverbindung innig zu mengen; man bringt das Cyankalium in kleinen Stücken nebst der Tellurverbindung in den Kolben, und mengt beides durch Schütteln. Man mufs die zehn- bis zwölfwache Menge Cyankalium von der Tellurverbindung nehmen, und nachdem man beides durch Schütteln gemengt hat, noch das Ganze mit einer Schicht von grob gepulvertem Cyankalium bedecken. Nachdem der Kolben vollständig mit Wasserstoffgas angefüllt ist, zündet man dasselbe am Ende der Ableitungsröhre an, die man durch den Kork geführt hat, um zu sehen, ob etwas Tellur als Dampf sich verflüchtigt, welcher die Flamme des Wasserstoffgases grünlich färbt. Man schmelzt darauf das Ganze durch die Flamme einer kleinen Lampe; zuerst wendet man eine geringe Hitze an, und steigert dieselbe bis zum Schmelzen des Ganzen, was übrigens schon bei einem geringen Hitzegrad bewirkt wird, bei welchem das Glas des Kolbens fast gar nicht angegriffen wird. Wenn die schmelzende schwarze Masse keine Blasen mehr erzeugt, und das Schmelzen ungefähr 10 Minuten oder etwas länger gedauert hat, läfst man das Ganze nach und nach erkalten, während das Wasserstoffgas immerfort zuströmen mufs. Nach dem gänzlichen Erkalten füllt man den Kolben vollständig mit Wasser, kehrt ihn um, und setzt ihn umgekehrt in ein Glas mit Wasser. Das Tellurkalium löst sich vollständig im Wasser mit tief weinrother Farbe auf; die Lösung fließt beständig nach unten ab, und da sie immer durch neues Wasser ersetzt wird, so ist in sehr kurzer Zeit die ganze Masse aufgelöst. Man verdünnt die Lösung, aus welcher sich fortwährend durch den Einfluß der atmosphärischen Luft Tellur ausscheidet, mit vielem Wasser, und leitet durch die Lösung einen langsamen Strom von atmo-

sphä-
Nach
förmi-
lich
melt
dem
I
erhät-
Dies
che
und
den
wel-
sich
Tell-
Lös-
wol-
ring-
abf-
emp-
Luft
rich-
kei-
flie-
W
so
de
rin-
de
st
un
te
si
tu

sphärischer Luft (aus einem gewöhnlichen Gasbehälter). Nach einigen Stunden ist das Tellur vollständig als pulverförmiges metallisches Tellur von schwarzer Farbe und deutlich krystallinischer Beschaffenheit ausgeschieden. Man sammelt es auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es nach dem Auswaschen bei 100° und bestimmt sein Gewicht.

Ist die Untersuchung mit Sorgfalt angestellt worden, so erhält man die richtige Menge des Tellurs bis auf $\frac{1}{2}$ Proc. Dieser Verlust rührt von etwas tellurichter Säure her, welche entweder der reducirenden Einwirkung des Cyankaliums und des Wasserstoffgases entgangen ist, oder welche durch den Zutritt sehr kleiner Mengen von atmosphärischer Luft, welcher vielleicht nicht ganz vollständig zu vermeiden ist, sich gebildet haben mögen. Es ist auch möglich, daß etwas Tellur beim Ausscheiden aus dem Tellurkalium sich in der Lösung durch atmosphärische Luft oxydirt und dieß ist wohl die wahrscheinlichste Ursache von der Gegenwart geringer Mengen von tellurichter Säure in der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit. Denn das Tellurkalium ist äußerst empfindlich gegen die geringste Menge von atmosphärischer Luft. Man erhält das Tellur aus dieser Spur von tellurichter Säure, wenn man die vom Tellur abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit schweflichter Säure behandelt.

Wenn bei dem Schmelzen der Masse nicht unnöthiger Weise eine zu hohe Temperatur angewandt worden ist, so ist keine Spur von Tellur verflüchtigt worden, und in dem langen Halse des Kolbens kann auch nicht der geringste Anflug von sublimirtem Tellur wahrgenommen werden; die Farbe der Flamme des ausströmenden Wasserstoffgases verändert sich während des ganzen Versuchs nicht, und erhält keine grünliche Färbung.

Hr. Finkener erhielt auf diese Weise aus 0,642 Grm. tellurichter Säure (in welchen 0,5138 Grm. Tellur enthalten sind) 0,510 Grm. Tellur oder 99,39 Proc. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit konnten noch durch schweflichte Säure

0,009 Grm. Tellur oder 1,75 Proc. gefällt werden. Es ergab sich hierbei also ein Ueberschufs an Tellur.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Tellurkaliums durch die geringste Menge von atmosphärischer Luft muß daher die Reduction der oxydirten Tellurverbindungen vermittelst Cyankaliums und Wasserstoffgas, wenn man genaue Resultate erhalten soll, nicht in einem Porcellantiegel sondern nur in einem Glaskolben mit einem langen Halse auf die so eben erörterte Weise ausgeführt werden.

Wenn man fein zertheiltes metallisches Tellur mit einer Lösung von Cyankalium kocht, so löst es sich, jedoch nur in sehr geringer Menge, auf. Während man durch Schmelzen des Tellurs mit Cyankalium nur Tellurkalium erhält, enthält diese Lösung in der That Tellurcyankalium. Durch atmosphärische Luft wird aus der Lösung kein metallisches Tellur abgeschieden, wohl aber durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, und hat man die Lösung nicht lange beim Zutritt der Luft stehen lassen, so wird durch die Chlorwasserstoffsäure alles Tellur abgeschieden. Leitet man indessen durch die Lösung sehr lange atmosphärische Luft, so bleibt sie zwar klar, aber das Tellurcyankalium ist nach und nach in tellurichsaures Kali verwandelt worden. Man erhält dann durch Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure kein metallisches Tellur, sondern nur eine Ausscheidung von tellurichter Säure, welche sich in einer größeren Menge von Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auflöst.

Da das Tellur nur in sehr kleiner Menge durchs Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium sich auflöst, so ist diese Eigenschaft des Tellurs zu analytischen Zwecken nicht füglich zu benutzen.

Reduction der oxydirten Tellurverbindungen durchs Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Man kann die oxydirten Verbindungen des Tellurs in Tellurkalium verwandeln (aus dessen Lösung das Tellur mit so großer Leichtigkeit geschieden werden kann) wenn man dieselben mit kohlen-saurem Alkali mengt und das Ge-

meng
Die
wein
Cyank
U
zu z
den z
von
Gem
Kali
bark
fahr
glüh
alles
ande
von
trium
in d
ben
Bes
unt
zust
Ma
lan
Tel
we
hö
du
gri
Cl
ma
de
ze
ab
1

menge in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmilzt. Die geschmolzene Masse löst sich ebenfalls im Wasser mit weinrother Farbe auf, und hat alle Eigenschaften des durch Cyankaliums erzeugten Tellurkaliums.

Um auf diese Weise die oxydirten Tellurverbindungen zu zersetzen, und das Tellur aus ihnen vollständig abscheiden zu können, werden dieselben mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali gemengt. Man wendet dazu ein Gemenge von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron wegen seiner leichten Schmelzbarkeit an. Zu diesem Gemenge fügt man noch ein ungefähr gleiches Gewicht von gepulvertem und schwach geglühtem Chlorkalium oder Chlornatrium hinzu, und mengt alles in einem Tiegel von Porcellan wohl durch einander. Nachdem man das Ganze noch mit einer Schicht von vorher schwach geglühtem Chlorkalium oder Chlornatrium bedeckt hat, wird es, während man Wasserstoffgas in den Tiegel leitet, wie in dem früher von mir beschriebenen Apparat ¹⁾, bei ziemlich starker Hitze geschmolzen. Besonders nothwendig ist es, daß das Wasserstoffgas ununterbrochen, besonders aber während des Erkalten gut zuströmt.

Nach dem vollständigen Erkalten wird die geschmolzene Masse in vielem Wasser gelöst, und durch die Lösung ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft geleitet, bis das Tellur sich vollständig ausgeschieden hat.

Der Versuch kann nicht in einem Glaskolben angestellt werden, denn das Gemenge schmilzt erst bei einer weit höheren Temperatur als das Cyankalium, so daß das Glas durch das schmelzende kohlen saure Alkali sehr stark angegriffen und zersetzt werden würde. Man fügt das alkalische Chlormetall hinzu, theils um das Gemenge schmelzbarer zu machen, theils aber auch um zu bewirken, daß die Glasur des Porcellantiegels mehr gegen die Einwirkung des schmelzenden kohlen sauren Alkalis geschützt werde. Dennoch aber ist die Tiegelmasse angegriffen und beim Auflösen

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 122.

der geschmolzenen Masse in Wasser lösen sich gewöhnlich kleine Porcellanstücke ab. Man muß deshalb vor dem Versuche den Porcellantiegel genau wägen, und nachdem nach dem Versuche die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst worden, wägt man nach vollständiger Reinigung den Tiegel wieder. Der Verlust besteht in kleinen Porcellanstücken, welche mit dem ausgeschiedenen Tellur gemengt sind. Man wägt dieses, nachdem man es auf einem gewogenen Filtrum bei 100° getrocknet hat, und zieht von dem Gewichte desselben das der kleinen Porcellanstücke ab. Man verfährt also auf eine ähnliche Weise wie bei der Reduction des Schwefelwismuths durchs Schmelzen mit Cyankalium ¹⁾. Löst man das Tellur in Salpetersäure auf, und bestimmt das Gewicht der nicht gelösten Porcellanstücke, so stimmt dasselbe genau mit dem Gewichtsverluste des Tiegels überein. Es hat sich also durch die Einwirkung des kohlensauren Alkalis noch keine Kieselsäure und Thonerde mit dem Alkali verbunden.

Der Verlust an Tellur beträgt bei diesem Versuche oft einige Procent und dieses Tellur findet sich größtentheils in der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit als tellurichsaures Alkali. Es rührt dies wohl vorzüglich davon her, daß die tellurichte Säure etwas schwer und langsam vom Wasserstoffgas reducirt wird. Wird die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so kann aus der Lösung das Tellur durch schweflichte Säure gefällt werden.

Diese Methode, das Tellur aus seinen oxydirten Verbindungen zu scheiden, steht der anderen Methode, dies durchs Schmelzen mit Cyankalium in einem Kolben mit langem Halze zu bewerkstelligen, sehr nach; sie muß indessen bei gewissen Trennungen des Tellurs benutzt werden.

Bestimmung der tellurichten Säure als Schwefeltellur.

Die tellurichte Säure kann aus ihren verdünnten Lösungen in Chlorwasserstoffsäure und selbst in Salpetersäure durch Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefeltellur voll-

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 137.

ständig gefällt werden. Trocknet man dasselbe bei einer Temperatur von etwas unter 100° , so kann man aus der Menge desselben sehr genau auf die Menge des Tellurs in der Lösung schliessen. Die salpetersaure Lösung der tellurichten Säure muß frei von salpetricher Säure seyn.

Wenn man indessen nicht von der vollkommenen Reinheit des Schwefeltellurs überzeugt ist, so kann man auf die Weise seine Zusammensetzung am besten bestimmen, daß man es im trocknen oder im feuchten Zustande mit dem Filtrum in einen Kolben bringt, darin mit sehr wenigem Wasser übergießt, so daß dasselbe das Schwefeltellur kaum bedeckt, und dann einen langsamen Strom von Chlorgas hineinleitet. Es ist zweckmäfsig das Gas in ein zweites Glas abzuleiten, das Wasser enthält. Es löst sich das Tellur sehr leicht durch das Chlorgas in dem wenigen Wasser auf, und auch der Schwefel oxydirt sich nach einiger Zeit vollständig. Man kann denselben abscheiden, wenn er von ganz gelber Farbe ist, ihn mit den Ueberresten des Filtrums abfiltriren, und mit Wasser auswaschen, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Zweckmäfsiger indessen ist es, die vollständige Oxydation des Schwefels zu bewirken, da derselbe noch etwas Tellur umschliessen könnte. Wenn das Chlorgas sehr schnell hinzugeleitet worden ist, so kann das abgeleitete Chlorgas etwas Tellurchlorid wegführen, das sich indessen in dem Wasser des zweiten Glases auflöst.

Nachdem die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt worden ist, wird sie erwärmt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht. Es ist zweckmäfsig dann noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, um zu sehen, ob dadurch von Neuem ein Chlorgeruch entsteht. Die Lösung enthält nämlich Tellursäure, die erst vollständig in tellurichte Säure verwandelt werden muß, wenn man in der Lösung das Tellur durch schweflichte Säure abscheiden will.

Bestimmung der tellurichten Säure in ihren Lösungen durch Abdampfen.

Ist tellurichte Säure in anderen Säuren, namentlich in Salpetersäure gelöst, so kann sie auf die Weise bestimmt werden, daß man die Lösung im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse in einem Platintiegel erhitzt. Schon Berzelius hat sich dieser Methode bei der Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs bedient, indem er eine bestimmte Menge von Tellur in Salpetersäure auflöste, die Lösung bis zur Trocknifs abdampfte, und den Rückstand erhitzte.

Man muß die abgedampfte tellurichte Säure bis zu ungefähr 200° erhitzen, bei welcher Temperatur sie noch nicht schmilzt. Erhitzt man bei einer niedrigeren Temperatur, so wird die Salpetersäure aus der tellurichten Säure nicht vollständig fortgetrieben und man erhält eine größere Menge von tellurichter Säure, als man erhalten sollte.

Ist die tellurichte Säure in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so kann diese mittelst Salpetersäure zerstört und verflüchtigt werden, und man kann die Menge der tellurichten Säure genau bestimmen, wenn man die Lösung mit einem Zusatze von Salpetersäure im Wasserbade bis zur Trocknifs abdampft, die trockne Masse mit Salpetersäure befeuchtet, und wiederum abdampft, worauf man sie dann bis ungefähr zu 270° erhitzt, bei welcher Temperatur sie noch nicht bis zum Schmelzen gebracht werden kann.

Hr. Finkener behandelte 1,231 Grm. metallisches Tellur, welche 1,539 Grm. tellurichter Säure entsprechen mit so viel Salpetersäure, daß wohl eine Oxydation aber keine Lösung erfolgte. Das Ganze wurde im Wasserbade bis zur Trocknifs abgedampft, und bei 120° getrocknet. Die tellurichte Säure enthielt noch metallisches Tellur, sie wog 1,518 Grm. oder 98,64 Proc. Ein Zusatz von Salpetersäure womit sie wiederum bis zur Trocknifs abgedampft wurde, konnte auch keine vollständige Oxydation hervorbringen.

Es wurde deshalb Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure hinzugesetzt und das Ganze zur Trockniss abgedampft. Bis zu 120° erhitzt wog die tellurichte Säure 1,596 Grm. oder 103,70 Proc.; ihr Gewicht verminderte sich aber durchs Erhitzen bis zu ungefähr 200° bis zu 1,543 Grm. (100,26 Proc.).

Auch selbst wenn in der Lösung der tellurichten Säure Schwefelsäure enthalten ist, so kann die tellurichte Säure durch Abdampfen und Erhitzen der trocknen Masse sehr gut und genau ihrem Gewichte nach bestimmt werden. Es entweicht indessen die Schwefelsäure erst bei einer ziemlich hohen Temperatur vollständig von der tellurichten Säure. Es gehört dazu die Hitze des schmelzenden Zinks, bei welcher man die tellurichte Säure kurze Zeit im schmelzenden Zustand erhalten muß. Es verflüchtigt sich dabei noch keine tellurichte Säure. Die Schwefelsäure treibt übrigens die Chlorwasserstoffsäure aus der tellurichten Säure aus, ohne dafs sich etwas davon als Tellurchlorid verflüchtigt.

Ist in einer Lösung Tellursäure enthalten, so fügt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, und dampft im Wasserbade ab, wodurch die Tellursäure zu tellurichter Säure unter Chlorentwicklung reducirt wird. Ehe die Masse trocken geworden ist, fügt man Salpetersäure hinzu, und verfährt auf die so eben beschriebene Weise, um die richtige Menge der tellurichten Säure zu erhalten, aus welcher man die der Tellursäure berechnet. Auf diese Weise kann man verfahren, wenn man metallisches Tellur oder Schwefeltellur in Wasser durch Chlorgas aufgelöst hat; in dieser Lösung ist das Tellur als Tellursäure enthalten.

Trennung des Tellurs von andern Metallen.

Es gelingt nicht, das Tellur von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind, durch dieses Reagens zu trennen, obgleich das Schwefeltellur im Schwefelammonium auflöslich ist. Auch wenn man die Tellurmetalle oder die Verbindungen der Säuren des

Tellurs mit den Oxyden der Metalle mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Alkali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so wird gewöhnlich nicht alles Tellur gelöst, sondern es bleibt etwas davon bei den ungelösten Schwefelmetallen. Schon vor sehr langer Zeit hat mein Bruder bei der Analyse des Tellurbleis das Blei vom Tellur nicht vollkommen durch Schwefelammonium trennen können ¹⁾).

Es wurden mehrere Metalle und deren Oxyde in Verbindung mit Tellur und mit tellurichter Säure theils in Lösungen durch Schwefelammonium, theils auf trockenem Wege auf die so eben angeführte Weise zu trennen gesucht; die Trennung war aber nie eine vollständige. Es löst sich zwar in der Lösung des alkalischen Schwefelmetalls viel Schwefeltellur auf; aber das ungelöste Schwefelmetall enthält noch Tellur, und oft in bedeutender Menge. Ich will hier nur erwähnen, daß als reines Tellursilber, AgTe , mit Schwefel und kohlensaurem Natron, und zwar wiederholt zusammen geschmolzen wurde, bei der Behandlung mit Wasser Schwefelsilber zurückblieb, das beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich nicht in reines Silber verwandelte. Das reine Schwefelsilber wird nämlich beim Glühen durch Wasserstoffgas vollständig in Silber verwandelt, während das Tellursilber dadurch nicht verändert wird. 0,524 Grm. reines Tellursilber, welche 0,329 Grm. Silber enthalten, wurden nach der Auflösung in Salpetersäure mit Schwefelammonium behandelt. Das unlösliche Schwefelmetall in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht wog 0,385 Grm. Es sah nicht wie reines Silber aus, sondern bildete eine schwarze Kugel, umgeben von einem schwarzen Pulver. Dieser Rückstand betrug also 73,47 Proc., während im Tellursilber nur 62,73 Proc. Silber enthalten sind. Er wurde mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron geschmolzen, verlor aber dadurch nur wenig Tellur, denn der im Wasser unlösliche

1) Pogg. Ann. Bd. 18, S. 70.

Rückstand wog nach dem Glühen im Wasserstoffgasstrome 0,382 Grm.

Man muß daher in den meisten Fällen in Lösungen die tellurichte Säure durch schweflichte Säure von den Metalloxyden zu trennen suchen, mit welchen dieselbe verbunden war. Bei der Untersuchung der Tellurmetalle bedient man sich am zweckmäßigsten des Chlorgases, um das flüchtige Chlortellur von den nicht flüchtigen Chlormetallen zu trennen.

Trennung des Tellurs vom Schwefel.

Die Bestimmung des Tellurs in seiner Verbindung mit Schwefel, wenn man zugleich die Menge des letzteren auch finden will, geschieht auf die Weise, daß man sie mit Cyankalium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Es ist immer am besten, die Operation in einem Kolben mit langem Halse auf die früher beschriebene Weise vorzunehmen. Die vollständig erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt, und das Tellur durch atmosphärische Luft ausgefällt. Auf dieselbe Weise wird aus oxydirten Verbindungen des Tellurs und des Schwefels das Tellur abgeschieden.

Schwieriger indessen ist nun die Bestimmung des Schwefels. Durchs Schmelzen mit Cyankalium wird derselbe theilweise in Rhodankalium verwandelt. Es bildet sich zugleich Schwefelkalium, und unterschweflichtsaures Kali, dessen Bildung mehr vermieden wird, wenn das Schmelzen im Wasserstoffgasstrome stattfindet. Wenn man eine hinreichende Menge von Cyankalium (die zehnfache Menge) anwendet, so hat man nicht zu befürchten, daß sich ein höheres Schwefelkalium bilde, aus dessen Lösung in Wasser durch Einfluß der atmosphärischen Luft sich Schwefel absetzt, und mit dem zugleich abgeschiedenen Tellur sich mengt.

Nachdem das Tellur durch Filtration abgeschieden worden ist, wird zu der Lösung Kalihydrat hinzugefügt, und während sie erhitzt wird, Chlorgas hindurchgeleitet. Es

oxydirt sich dadurch aller Schwefel zu Schwefelsäure, welche als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Diese Methode giebt, mit Sorgfalt ausgeführt, genaue Resultate. Eine andere Methode der Trennung des Tellurs vom Schwefel ist die, daß man die Verbindung beider mit der fünf- bis sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, und aus der Lösung der geschmolzenen Masse das Tellur durch atmosphärische Luft abscheidet. Man wählt der leichteren Schmelzbarkeit wegen ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, fügt auch noch Chlorkalium oder Chlornatrium, oder ein Gemenge von beiden hinzu, und bedeckt auch das Ganze damit. Das Schmelzen kann nur in einem Porcellantiegel geschehen. Durch die hinreichende Menge des kohlen-sauren Alkalis wird beim Schmelzen nur einfach Schwefelkalium erzeugt und es wird bei dem Ueberschuß des Alkalis aus der Lösung durch den Einfluß der atmosphärischen Luft kein Schwefel abgesondert oder als Schwefelwasserstoffgas verjagt; die Gegenwart des letzteren ist auch nicht im Mindesten durch den Geruch wahrzunehmen. Man wendet beim Schmelzen keine stärkere Hitze an, als zum völligen Schmelzen des Gemenges nothwendig ist, und setzt dieselbe eine Viertelstunde hindurch fort. Wenn der Porcellantiegel stark angegriffen worden ist, so verfährt man so, wie es öfters erörtert worden ist.

Nachdem aus der Lösung der geschmolzenen Masse in Wasser das Tellur abgeschieden worden ist, wird, während sie erwärmt wird, Chlorgas hindurchgeleitet, um den Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren. Nachdem man durchs Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure alles chloresaure Alkali zerstört hat, wird die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz gefällt.

Man erhält nach dieser Methode nicht die ganze Menge des Tellurs, aus Gründen, die schon früher erörtert sind. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem man durch Schwefelsäure die Baryterde entfernt hat, erhält man durch schweflichte Säure die ganze

Menge des fehlenden Tellurs, welches als tellurichte Säure der Einwirkung des Wasserstoffs entgangen ist. Es ist hierbei noch nothwendig, die schwefelsaure Baryterde längere Zeit vor dem Filtriren mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren und diess nach dem Glühen zu wiederholen.

Als Hr. Finkener auf die beschriebene Weise 0,504 Grm. tellurichte Säure (0,403 Grm. Tellur enthaltend) und 1,247 Grm. schwefelsaures Kali (in welchen 0,230 Grm. Schwefel enthalten sind) behandelte, erhielt er aus der Lösung der geschmolzenen Masse 0,386 Grm. Tellur, aus welcher aber nach der Lösung in Salpetersäure 0,016 Grm. Porcellanscherben ausgeschieden wurden; die Menge des Tellurs betrug also 0,370 Grm. oder nur 91,81 Proc. Es wurden ferner 1,728 Grm. schwefelsaurer Baryterde erhalten, welchen 0,238 Grm. Schwefel entsprechen, also 3,47 Proc. zu viel, was davon herrührt, daß die schwefelsaure Baryterde nicht nach dem Glühen gereinigt worden war. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit werden durch schweflichte Säure noch 0,0305 Grm. Tellur abgeschieden, so daß fast die ganze Menge des Tellurs, nämlich 0,4005 Grm. oder 99,38 Proc., wieder gewonnen wurden.

Die gewöhnliche Weise um Tellur vom Schwefel zu trennen, ist die, daß man die Verbindung in Königswasser auflöst, oder so lange damit behandelt, bis der Schwefel von rein gelber Farbe zurückgeblieben ist, sodann aus der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt, aus der filtrirten Flüssigkeit die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und dann durch schweflichte Säure das aufgelöste Tellur niederschlägt. Die schwefelsaure Baryterde kann dann aber noch außer salpetersaurer auch tellursaure und tellurichtsäure Baryterde enthalten.

Wenn bei der Untersuchung der Verbindungen des Tellurs und des Schwefels es nur darauf ankommt, die Menge des ersteren, und den letzteren durch den Verlust zu bestimmen, so kann man nach der Oxydation der Verbindung,

die man dann am besten durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure bewirkt, aus der Lösung, nachdem aus derselben das freie Chlor verjagt, und durch Chlorwasserstoffsäure alle Tellursäure in tellurichte Säure verwandelt worden ist, das Tellur unmittelbar durch schweflichte Säure fallen.

VI. Ueber Verschiedenheit des Klanges (Klangfarbe); von Brandt ¹⁾.

Ueber die Ursachen, die bei gleicher Tonhöhe und Intensität die Verschiedenheit des Klanges (Klangfarbe) bedingen, steht noch so wenig fest, daß auch der kleinste

- 1) Der nachfolgende Aufsatz ist von mir im Sommer 1855 in wenigen Tagen flüchtig hingeworfen, nicht um ihn zu veröffentlichen, sondern nur zu dem Zweck, um ihn Hr. Prof. Helmholtz vorzulegen. Dieser Gelehrte sprach sich anerkennend darüber aus, und wies darauf hin, daß seiner Meinung nach die Andeutung über den Zusammenhang der Klangfarbe mit den Vocallauten der interessantere Theil der Arbeit sey und eine nähere Untersuchung verdiene. Mehrere Jahre später, nachdem unterdessen seine geniale Arbeit über die Klangfarbe der Vocale bekannt geworden war, liefs er mir durch Hrn. Prof. Richelot sein Bedauern aussprechen, daß ich den Aufsatz nicht veröffentlicht habe, und mich auffordern, es noch nachträglich zu thun. Diesem Wunsche komme ich hiermit nach. Wenn ich es vorgezogen habe, ihn in seiner ursprünglichen Fassung zu lassen, statt ihn umzuarbeiten, so hat dieß darin seinen Grund, weil ich es für schwer, ja fast für unmöglich halte, jetzt über diese Dinge zu schreiben, ohne sich an Helmholtz anzulehnen, und weil ich glaube, daß wenn meine Arbeit überhaupt irgend ein Verdienst beanspruchen darf, dieß darin gesucht werden müsse, daß ich zu einer Zeit die Wahrheit gesagt habe, als es mir noch nicht vergönnt war, mich auf eine so competente Autorität zu stützen.

Ich behalte mir vor, auf einige der dort angedeuteten Fragen später ausführlich zurück zu kommen.

Insterburg im December 1860.

Beitrag hiezu vielleicht nicht ganz unerwünscht seyn dürfte. Ich meine, dafs als Ursache derselben die *Schwingungsform* des tönenden Körpers angesehen werden mufs, und dafs die Verschiedenheit derselben dem Ohr sich in den *mitklingenden Tönen* (Beitönen) zu erkennen giebt, und ich glaube diese beiden Behauptungen in einem speciellen Falle nachweisen zu können.

Da die Bewegung der das Ohr treffenden Lufttheilchen die Resultante seyn mufs der Bewegungen, die sie empfangen von der in unmittelbarer Nähe des töngebenden Körpers entstehenden Welle, so sieht man ein, wie eine Verschiedenheit der Schwingungsform von dem Ohr empfunden werden mufs. Da ferner jede nach einem Zeitintervall $2T$ periodisch wiederkehrende Bewegung nach der Fourier'schen Reihe zerlegt werden kann in periodische Partial-Bewegungen bestimmt durch Sinus- und Cosinus-Glieder, die nach Vielfachen von $\frac{t}{T}$ fortschreiten, so darf man, um auch die zweite Behauptung berechtigt zu finden, nur die beiden Hypothesen aufstellen:

- 1) dafs das Ohr im Stande sey, eine periodische Bewegung in ihre isochronen Theilbewegungen zu zerlegen;
- 2) dafs jedem Gliede $A \sin \frac{t}{T} h \pi$ oder $B \cos \frac{t}{T} h \pi$ in jener Reihe ein Ton entspreche von der Schwingungsdauer $\frac{2T}{h}$.

Was die erste Hypothese betrifft, so wird sie ja bekanntlich allgemein angenommen und findet sich bestätigt durch das Unterscheiden der einzelnen Töne eines Intervalls, so wie durch die Art, wie man an einer Sirene ein beliebiges Intervall $m:n$ erzeugen kann durch das Anblasen einer Reihe von Löchern, die so gestellt sind, dafs der eine Theil derselben die Kreisperipherie in m , der andere in n gleiche Theile theilt. Ueber die Zweifel, die von einer Seite (Seebeck) gegen die Richtigkeit der zweiten er-

hoben worden sind, weiter unten zum Schluß noch einige Worte.

Dies vorausgesetzt sind in der Zahl der Beitäne, ihrer Intensität, den Verhältnissen ihrer Schwingungszahlen so mannigfaltige Elemente gegeben, daß die Annahme, die Verschiedenheit der Klangfarbe könne zum größern Theil von der Combination und Aenderung dieser Elemente abhängen, nicht so viel Unwahrscheinliches haben dürfte. Freilich wird der genaue Nachweis in den verschiedenen Fällen seine Schwierigkeiten haben. Zwar liefert die Theorie der elastischen Schwingungen für Stäbe, Scheiben, Glocken etc. andere Beitäne, als für Saiten oder Luftsäulen, und das Ohr findet dies auch bestätigt und wird gerne einen specifischen Unterschied des Klanges der Körper der ersten und zweiten Gruppe anerkennen, auch eine gewisse Aehnlichkeit des Klanges bei Körpern derselben Gruppe zugeben; aber eine genauere Bestimmung der Beitäne nach Zahl und Intensität, und ihre Abhängigkeit von der Schwingungsform kann, wenigstens für die erste Gruppe, weder die Rechnung liefern, noch dürfte es dem Ohr gelingen, aus dem Gewirre zum Theil vollständig unmusikalischer, irrationaler Intervalle die einzelnen Töne herauszuhören und verschiedene Klänge in Beziehung auf sie zu vergleichen.

Günstiger sind die Bedingungen bei schwingenden Saiten und Luftsäulen. Die Beitäne, deren Intervalle durch die Reihe der natürlichen Zahlen bestimmt werden, hört ein einigermaßen geübtes Ohr sehr deutlich und unterscheidet sie leicht vom Grundton und von einander. Beim Vergleichen von verschiedenen Saiten, z. B. Messingsaiten und Darmsaiten, stellt sich auch sehr leicht ein bedeutender Unterschied heraus in Beziehung auf die Intensität dieser Töne; bei letzteren nimmt sie schnell ab, so daß man sie etwa nur bis zu den Tönen 7 bis 8 hören kann, bei ersteren unterscheidet man sie noch deutlich bis 13 etwa, und es scheint fast, als ob die Schwierigkeit, darüber hinaus die Töne zu hören, nicht sowohl in der geringen Intensität

derse
Auf
hörb
viell
Klau
säule
man
Inter
wahr
Regi
die C
die I
für c
die c
diese
trete
gen,
fenw
dann
die I
kling
der
ten,
sche
geht
Unt
wer
Auf
brin
Rad
daß
eine
selb
sein
zahl
dav
verr

derselben ihren Grund hat, sondern mehr in ihrer nahen Aufeinanderfolge, und man möchte diesem Gemisch von hörbaren aber nicht mehr unterscheidbaren hohen Tönen vielleicht nicht mit Unrecht den specifisch »metallischen« Klang der Saite zuschreiben. Auch bei schwingenden Luftsäulen findet etwas Aehnliches statt. An einer Orgel wird man bei Metallpfeifen und Holzpfeifen in Beziehung auf die Intensität der höhern Beitöne einen ähnlichen Unterschied wahrnehmen, wie zwischen Metall- und Darmsaiten (ein Register führt sogar die Namen Quintatoen, weil bei ihm die Quinte vorzugsweise laut mittönt). Interessanter dürfte die Erscheinung seyn, daß ein ähnlicher Unterschied sich für die verschiedenen Vocale herausstellt, daß bei *a* z. B. die oberen Töne viel deutlicher hörbar sind, als bei *u*. Da diese Unterschiede am besten durch den Contrast hervortreten, so kann man sich hiervon am leichtesten überzeugen, wenn man denselben Ton aushaltend von *u* zu *a* stufenweise ziemlich schnell übergeht, etwa *u, o, â, a*, wo es dann so scheinen wird, als ob neben dem Grundton leise die Intervalle eines Sept-Accordes aufwärts gebrochen mitklingen, was nicht etwa darin seinen Grund hat, daß mit der Aenderung des Vocals die oberen Töne neu hinzutreten, sondern darin, daß sie stärker werden; dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man eben so von *a* zu *i* übergeht, etwa *a, æ, e, i*, oder von *u* zu *i*: *u, o, a, e, i*. Die Untersuchungen Willis über Entstehung der Vocallaute werden hiermit wahrscheinlich übereinstimmen. Mir ist der Aufsatz jetzt nicht zur Hand, aber soviel ich mich entsinne bringt er an dem Tone eines gewöhnlichen Savart'schen Rades dadurch eine Vocal-ähnliche Modification hervor, daß er die Zähne nicht an ein Kartenblatt, sondern gegen eine elastische Feder schlagen läßt, deren Schwingungen selbst einen Ton erzeugen. Natürlich wird dieser Ton mit seinen Beitönen nur in die Reihe der Beitöne des der Anzahl der Schläge entsprechenden Tones treten und gewisse davon verstärken oder auch die Reihe derselben um neue vermehren. Willis sagt selbst, daß man die Reihe der

Vocale nur durch den Contrast erkenne, wenn man schnell nach einander die verschiedenen Federlängen entsprechenden Modificationen wahrnehme. Wahrscheinlich wird also die kleinste Länge der elastischen Feder dem Vocale *i*, die größte dem Vocale *u* entsprechen, und er hat die einzelnen Beitöne in ihrem Intensitätsverhältniß nicht gehört, sondern nur den Totaleffect aufgefaßt und ist dabei an die Analogie der Vocale erinnert worden.

Aber alle diese Thatsachen, auch wenn sie weiter verfolgt würden, können als Nachweis der anfangs aufgestellten Behauptung immer nur einen sehr bedingten Werth beanspruchen. Denn einmal ist hierbei immer die Rede gewesen von einem Stärker und Schwächer, und Intensitätsbestimmungen durch das Ohr bei Tönen verschiedener Höhe haben etwas sehr Mißliches, besonders hier, wo es sich um Vergleichung schwacher Töne bei gleichzeitigem Erklängen eines starken handelt, und wo die Schwierigkeit also etwa dieselbe ist, als wollte man über die Intensitäten zweier Kerzenflammen im hellen Tageslichte entscheiden. Sodann aber erkennt man in allen diesen Fällen auch nicht die Abhängigkeit der Zahl und Intensität der Beitöne von der Schwingungsform, und allem Hören und Vergleichen fehlt die Leitung und Controle, die in andern Fällen die mathematische Formel gewährt.

Deshalb glaube ich, hat der folgende anspruchslose Versuch mehr Werth, weil die Abhängigkeit da klar vorliegt, und auch jene Intensitäts-Vergleichungen mehr Sicherheit haben, da das Ohr hierbei nicht über Stärker und Schwächer, sondern nur darüber entscheiden soll, ob einer jener Töne da ist oder nicht.

Man kann nämlich *bei derselben Saite* durch Aenderung ihrer Schwingungsform beliebige der mitklingenden Töne erscheinen und verschwinden lassen, und sich leicht davon überzeugen, daß dadurch der Charakter des Tons (Klangfarbe) sich wesentlich ändert, und die Mittheilung dieser einfachen Erfahrung bildet eigentlich den Zweck dieser Zeilen.

Man überzeugt sich nämlich leicht, daß der Klang einer Saite ein wesentlich verschiedener ist, wenn man sie an verschiedenen Stellen anschlägt oder zupft (aus der Gleichgewichtslage bringt und dann lösläfst, etwa wie beim Spielen der Harfe). Besonders fällt der hohle gleichsam *leere* Ton auf, den man erhält, wenn man sie gerade in der Mitte, und der scharfe *grelle* Ton, wenn man sie nahe am Ende anschlägt. Wenn man nun aufmerksamer auf diese Verschiedenheit wird, so merkt man, daß bei allmähligem Aendern der Anschlagsstellen verschiedene von den Beittönen stärker oder schwächer werden, an einzelnen Stellen ganz verschwinden, dann aber wieder zum Vorschein kommen. Folgende kleine Rechnung soll eigentlich nur dem Versuche einige Anhaltspunkte gewähren.

Die Bewegung einer aus ihrer Gleichgewichtslage gebrachten, an beiden Enden befestigten, durch Spannung elastischen Saite, wenn man von ihrer Steifigkeit, Widerstand der Luft, Reibung an den Befestigungspunkten etc. absieht, ist durch die Differentialgleichung bestimmt

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

wo v die senkrechte Verrückung eines Theilchens der Saite aus ihrer Gleichgewichtslage ist, und diese selbst als x -Axe angenommen wird; (c^2 gegeben durch Spannung, Gewicht der Saite und Länge derselben).

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung läßt sich bekanntlich durch trigonometrische Reihen darstellen, die nach Sinus und Cosinus der Vielfachen des Arguments fortschreiten, falls man durch diese Reihe den Gränzbedingungen und dem Anfangszustande genügen kann. Dieß ist hier immer möglich, und für den Fall, daß die Anfangsgeschwindigkeit $= 0$, die Anfangsverrückung aber eine gegebene ist, (die Anfangslage der Saite kann also eine beliebige Curve bilden) erhält man diese Reihe in folgender einfachen Form

$$v = \sum_1^{\infty} C_k \left[\sin \left(\frac{x}{L} + \frac{t}{T} \right) h\pi + \sin \left(\frac{x}{L} - \frac{t}{T} \right) h\pi \right]$$

wenn die Länge der Saite gleich L und $T = \frac{c}{L}$.

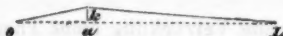
Die Anfangsgeschwindigkeit $\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_0$ wird hier $= 0$, und die Anfangslage v_0 läßt sich ausdrücken durch die Reihe

$$v_0 = \sum_1^{\infty} C_k \sin \frac{x}{L} h\pi$$

in welcher C_k bestimmt ist durch die Formel

$$C_k = \frac{2}{L} \int_0^L v_0 \sin \left(\frac{x}{L} h\pi \right) dx.$$

Nehmen wir nun an, daß die Anfangsverrückung eine solche ist, daß die abgelenkte Saite die Form einer gebrochenen Linie annimmt, deren Scheitel in der Entfernung a vom Anfangspunkte um die Größe k von der Gleichgewichtslage entfernt ist, eine Annahme also, der sich der Versuch möglichst nahe bringen lassen wird, so ist in dem Intervall



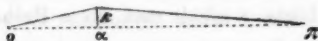
$$\text{von } 0 \text{ bis } a \dots v_0 = \frac{k}{a} x$$

$$\text{" } a \text{ " } L \dots v_0 = \frac{k}{L-a} (L-x);$$

oder wenn wir größerer Einfachheit wegen die Längeneinheit so wählen, daß $L = \pi$ wird, so ist in dem Intervall

$$\text{von } 0 \text{ bis } a \dots v_0 = \frac{x}{a}$$

$$\text{" } a \text{ " } \pi \dots v_0 = \frac{x}{\pi-a} (\pi-x)$$



und C_k ist jetzt bestimmt durch

$$\begin{aligned}
C_A &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} v_0 \sin h x dx \\
&= \frac{2}{\pi} \int_0^{\alpha} x \sin h x dx + \frac{2}{\pi} \int_{\pi-\alpha}^{\pi} (\pi-x) \sin h x dx \\
&= \frac{2}{\pi} \int_0^{\alpha} x \sin h x dx + \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi-\alpha} (-1)^{A+1} x \sin h x dx
\end{aligned}$$

(wo im zweiten Gliede x statt $\pi - x$ gesetzt ist.)

Es ist aber

$$\int x \sin h x dx = -\frac{1}{h} x \cosh x + \frac{1}{h^2} \sin h x.$$

Also

$$\int_0^{\alpha} x \sin h x dx = -\frac{1}{h} \alpha \cosh \alpha + \frac{1}{h^2} \sin h \alpha \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\int_0^{\pi-\alpha} x \sin h x dx = -\frac{(-1)^A}{h} (\pi-\alpha) \cosh \alpha + \frac{(-1)^{A+1}}{h^2} \sin h \alpha (2).$$

Multiplizieren wir (1) mit $\frac{2}{\pi} \cdot \frac{x}{\alpha}$

$$" \quad " \quad (2) \quad " \quad \frac{2}{\pi} \cdot \frac{x}{(\pi-\alpha)} (-1)^{A+1}$$

und reduciren, so erhalten wir

$$C_A = \frac{2x}{\alpha(\pi-\alpha)} \frac{\sin h \alpha}{h^2}.$$

Nun kann man aber annehmen, daß durch diese Coefficienten C_A oder ihre Quadrate die Intensitäten der den Schwingungszeiten $\frac{2T}{h}$ entsprechenden Töne gemessen werden. Es folgt also aus dieser Formel einmal, daß mit wachsendem h C_A ziemlich schnell abnimmt, weshalb es erklärlich ist, daß von einer gewissen Gränze ab die höhern Töne vom Ohr nicht mehr vernommen werden; sodann, daß für ein kleines α diese Abnahme langsamer erfolgt,

als für ein größeres (weil der Zähler $\sin h\alpha$ alsdann für eine ganze Reihe von Tönen mit wachsendem h größer werden kann), woraus der scharfe, grelle Klang herrühren mag, den man hört, wenn man die Saite nahe dem Befestigungspunkte greift. (In der That hört man hier neben dem im Verhältniß viel schwächern Grundton die Beitöne schärfer und in größerer Zahl, als mehr nach der Mitte der Saite hin.)

Endlich aber, was uns besonders wichtig ist, da dies Resultat einer genaueren Prüfung unterworfen werden kann, wird

$$C_A = 0, \text{ wenn } \sin h\alpha = \pi$$

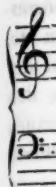
oder ein Vielfaches von π , und mit C_A wird auch gleichzeitig

$$C_{2A}, C_{3A}, C_{4A} \dots C_{pA} = 0,$$

d. h. wenn α , die Entfernung der Anschlagsstelle vom Anfangspunkt, ein aliquoter Theil der Saitenlänge ist, diese also in einem Punkte gegriffen wird, der sie theilt in dem rationalen Verhältnisse $m:m_1$, so verschwinden von den Beitönen die den Schwingungszahlen $\mu, 2\mu, 3\mu \dots h\mu$ entsprechenden Töne, wenn $m + m_1 = \mu$ ist. Wenn die Saite also in der Mitte gegriffen wird, so verschwinden die den Zahlen 2, 4, 6, 8... entsprechenden Töne, und es bleiben nur die den Zahlen 1, 3, 5, 7... entsprechenden. Hauptsächlich aus dem Wegfallen der höheren Octaven ist wohl das eigenthümlich Leere und Hohle des Tons zu erklären; (er füllt sich, wenn man sich von der Mitte entfernt, d. h. die höheren Octaven 2, 4, 6... treten dann hinzu.)

Wird die Saite bei $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ ihrer Länge gegriffen, so fallen die den Zahlen 3, 6, 9, 12... entsprechenden Töne fort, und es bleiben hörbar nur 1, 2, 4, 5, 7, 8 und so fort.

Folgende Notenbeispiele mögen eine leichtere Uebersicht geben der mit dem Grundtone gleichzeitig hörbaren Beitöne:



For
so i
kan
gefu
der
der
sehr
der
glei



- 1) wenn die Saite in irgend einem Punkte gegriffen wird, der sie in irgend einem irrationalen Verhältnisse theilt (oder in dem Verhältniß $m:n$, wenn m und n so große Zahlen sind, daß die ihnen entsprechenden Töne nicht mehr gehört werden),
- 2) wenn sie in der Mitte,
- 3) wenn sie bei $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ ihrer Länge,
- 4) wenn sie bei $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ ihrer Länge gegriffen wird.

Die mit \circ bezeichneten Töne sind die fortfallenden.

Was nun die Uebereinstimmung betrifft dieser aus der Formel für C_a abgeleiteten Resultate mit der Erfahrung, so ist diese so vollständig, als man es irgend erwarten kann. (Eigentlich habe ich sie auch zuerst durch Versuche gefunden und die Rechnung diente mir nur als Erklärung der Erscheinung). Bei schwachen Schwingungen sind die der Theorie nach fehlenden Töne gänzlich unhörbar; bei sehr starken Schwingungen stellt sich, wenn die Saite in der Mitte gegriffen wird, die Octave allmählich ein, obgleich nur sehr schwach, und zwar ist dies bei Metallsai-

ten mehr als bei Darmsaiten der Fall. Der Grund ist natürlich darin zu suchen, daß in diesem Falle die Störungen, die durch Steifigkeit, Reibung an den Endpunkten etc. verursacht werden, zu bedeutend sind, als daß sie in der Rechnung vernachlässigt werden dürften, und daß sie den Bewegungszustand bald modificiren. Ueber den Versuch selbst bemerke ich noch, daß es anfangs allerdings schwer seyn mag, die einzelnen mitklingenden Töne zu trennen und zu bestimmen. Man kann dem Ohr dadurch zu Hülfe kommen, daß man, während die Saite schwingt, den einem bestimmten der Beitone entsprechenden Schwingungsknoten berührt, wodurch man ja eigentlich nichts anderes thut, als daß man die Schwingungen der andern Töne hemmt, und die relativen Ruhepunkte der diesem Ton zugehörigen Schwingungen zu absoluten macht; wenn man den Beiton so einzeln gehört hat, findet man ihn dann auch leichter aus der Menge heraus. Am schwersten ist wohl das Unterscheiden der nächst höhern Octave vom Grundton, weil man eigentlich keinen Ton ohne dieselbe hört. Wie schwach der Grundton ohne diese Verstärkung ist, kann man aus der Unbestimmtheit des Tones ersehen, den man in der Mitte der Saite erhält, und bei einem einigermaßen tiefen Tone wird das geübteste Ohr in Verlegenheit seyn, wenn die Höhe bestimmt werden soll, während dieß ganz leicht bei jedem andern Anschlagpunkt ist. Das Wegfallen der entsprechenden Töne wird man am leichtesten durch den Contrast merken, mit dem sie in der Nähe der entsprechenden Punkte wieder zum Vorschein kommen, besonders wenn man dazu nicht die Octaven wählt, sondern Quinte, Terz oder Septime (der Zahl 7 entsprechend, das Kirnberger'sche \sharp), welche sich leichter vom Grundtone abheben.

In jedem Falle wird ein gutes Ohr bei einiger Uebung sich leicht in diese Töne hineinhören und alles Gesagte bestätigen finden. Diese Uebereinstimmung nun dürfte meiner Meinung nach ein nicht unwichtiger Beleg seyn für die Richtigkeit der zweiten oben aufgestellten Hypothese, daß

wenn
eines

vork

Schw

bedin

C₄ u

nicht

dann

C₄ in

von

ein i

tung

wird

geben

obige

zusel

Glie

Inter

Ohr

Aug

Misc

wohl

einer

gung

wie

und

der S

daß

1) A

da

K

di

wenn in der Reihe, durch welche der Bewegungszustand eines tönenden Körpers ausgedrückt wird, ein Glied

$$C_A \sin \frac{t}{T} h \pi \text{ oder } C_A \cos \frac{t}{T} h \pi$$

vorkommt, dieses Glied auch einem Ton entspricht von der Schwingungsdauer $\frac{2T}{h}$, dessen Vernehmbarkeit durchs Ohr bedingt seyn wird einmal durch den absoluten Werth von C_A und $\frac{2T}{h}$ (da Intensität und Tonhöhe gewisse Gränzen nicht überschreiten dürfen, um noch hörbar zu seyn), sodann aber hauptsächlich durch den relativen Werth von C_A im Verhältniß zu den andern C 's. Durch eine Reihe von Bänden der Poggendorff'schen Annalen zieht sich ein interessanter Streit zwischen Ohm, der diese Behauptung aufstellte, und Seebeck, der sie bekämpfte. Man wird von vornherein mehr geneigt seyn, Ohm Recht zu geben; denn da man zugeben wird, daß ein einziges Glied obiger Form diesen Ton erzeugen würde, so ist nicht einzusehen, wie die Wirkung von 2, 3 oder mehr solchen Gliedern anders als durch Intensitätsverhältnisse von einem Intervall oder Accorde sich unterscheiden sollte, die das Ohr doch in seine einzelnen Töne zerlegt (anders als das Auge, das unter ähnlichen Bedingungen den Eindruck einer Mischfarbe erhält). Seebeck dagegen behauptet, daß sehr wohl die ganze nach Vielfachen von $\frac{t}{T}$ fortschreitende Reihe einen einfachen Ton erzeugen könne, welcher der Schwingungsdauer $2T$ entspricht, da die ganze Reihe ja ebenso gut wie das erste Glied derselben um $2T$ periodisch sey ¹⁾, und sucht dieß daraus zu folgern, daß er diese Töne an der Sirene nicht höre, oder wenn zuweilen, doch so schwach, daß dieß mit Schlüssen unvereinbar sey, die er bei der

1) An einer anderen Stelle spricht er auch schon die Vermuthung aus, daß von der Zahl der Glieder und den Werthen der Constanten die Klangfarbe abhängen könne; doch würde er meine Vermittlerrolle und die Behauptung, daß beide Recht haben, wohl zurückgewiesen haben.

Ohm'schen Annahme aus anderen Umständen auf ihre Intensität glaubt machen zu müssen. Nun lassen sich aber gegen die Schlüsse erhebliche Einwendungen machen; ich höre außerdem diese Beitöne auch an der Sirene sehr deutlich und kann durch eine einfache Versuchsreihe diese Beitöne beliebig stärker und schwächer hervortreten lassen¹⁾. Ich müßte also entweder annehmen, daß diese Töne an einer schlechten Sirene viel deutlicher vernehmbar seyn müßten, als an einer guten, was sehr unwahrscheinlich ist, oder daß ich ein vorzugsweise gutes Gehör haben müßte, was mir leid wäre, weil dann das Interesse an diesen Fragen nur ein sehr vereinzeltes und die Hoffnung ihrer Erledigung nur eine geringe seyn würde.

VII. *Ueber die Depression des Quecksilbers in dem Barometer.*

Man sollte glauben, daß nach den vorliegenden gründlichen Untersuchungen, über die Art der Einwirkung der Capillarität auf das Barometer kein Zweifel obwalten könne, und dennoch theilen sich in dieser Beziehung die Physiker in zwei Lager, wo der eine Theil nach Deluc die Angaben des Heber-Barometers für die richtigen annimmt, und die des Gefäfs-Barometers einer Correction unterworfen wissen will, während der andere Theil das Gegentheil be-

- 1) Wenn man nämlich die einen Ton bildende Löcherreihe einer Sirene in gleichen Intervallen unterbricht (indem man z. B. einzelne Löcher verklebt), so erscheint neben dem ursprünglichen Ton ein tieferer, dessen Schwingungsdauer der Zahl der Unterbrechungen entspricht, mit seinen Nebentönen. Dauert die Unterbrechung nur kurz, so ist der Grundton fast nicht zu hören, sondern nur die höhern Beitöne; vergrößert man die Dauer der Unterbrechungen, so nimmt die Intensität der Beitöne ab, und der Grundton tritt deutlicher hervor.

hauptet. Da dieser Gegenstand für die vergleichenden Beobachtungen des Barometers von großer Wichtigkeit ist, so wird es wohl erlaubt seyn, denselben hier besonders zur Sprache zu bringen, um wo möglich eine Vereinbarung der verschiedenen Ansichten zu bewirken. Eine historische Zusammenstellung der sich hierauf beziehenden Thatsachen, dürfte hierzu der geeignetste Weg seyn.

Im Jahre 1802 beschäftigte sich der damalige Hofphysikus Ciarci in Gießen vorzugsweise mit dem Auskochen der Barometer und Thermometer, weil er behauptete, daß hiervon hauptsächlich ihre Uebereinstimmung abhängt. Er verfertigte namentlich zwei merkwürdige Barometer, welche wahrscheinlich noch heute in dem physikalischen Cabinet der Universität aufbewahrt werden. Diese Barometer endeten oben in drei Arme, wovon der eine sehr weit, der mittlere von der gewöhnlichen Weite der Barometer, und endlich der dritte die Weite einer Thermometerröhre hatte. Beide wurden mit Quecksilber angefüllt, wonach in beiden das Quecksilber in dem weiten Arme am höchsten und so abnehmend in der engsten Röhre am niedrigsten stand; in allen war die Wölbung des Quecksilbers bedeutend. Das eine dieser beiden Barometer wurde nun sorgfältig ausgekocht, wobei die Höhen der Wölbungen sichtbar abnahmen; diese Operation wurde nun so lange fortgesetzt, bis die Oberfläche des Quecksilbers in den drei Armen ganz eben war, worauf das Quecksilber in denselben gleich hoch stand. Da ich zu jener Zeit in Gießen studirte und mit Ciarci sehr befreundet war, so war ich Zeuge aller dieser Operationen, und glaubte daraus schliessen zu dürfen:

- 1) Daß die Depression des Quecksilbers in dem oberen gut ausgekochten Schenkel des Heber- wie des Gefäße Barometers gleich Null zu betrachten sey; daß dagegen
- 2) der Unterschied zwischen dem Stand des Heber- und des Gefäße-Barometers daher rühre, daß die Depression des der freien Luft ausgesetzten Quecksilbers in dem kleineren Schenkel sehr viel bedeutender, als im obern

ren Schenkel sey, und daher das *punctum a quo* im kleinen Schenkel zu tief stehe, weswegen die von der Luft getragene Länge der Quecksilbersäule der Heber-Barometer zu groß angegeben werde.

Diese letztere Ansicht widersprach der damaligen allgemeinen Annahme, und ein junger Mann von meinem Alter durfte es freilich nicht wagen, damit öffentlich aufzutreten.

Nach meinem Abgang von der Universität im Jahr 1804 übernahm ich die trigonometrischen Bestimmungen der Situationskarte des Majors Haas, wobei ich ein ganz vorzüglich gearbeitetes Heber-Barometer von Loos in Büdingen mit mir führte, um die Höhen meiner Standpunkte zu bestimmen. Ich bekam hierdurch Gelegenheit verschiedene, übrigens ebenfalls sehr gut gearbeitete Gefäß- und Heber-Barometer mit dem meinigen zu vergleichen, wobei sehr bedeutende Anomalien zum Vorschein kamen, welches mich veranlafte, wieder auf die von Ciarci zuerst angelegte Idee zurückzukommen. Da aus den Versuchen von Ciarci folgte, daß die Depression in den Röhren von gleicher Weite durch das Auskochen, und die dadurch bewirkte *geringere Wölbung* vermindert werde, so erschien es mir nothwendig auch die Höhe der Wölbung zu berücksichtigen. Um letztere in die Rechnung einführen zu können, legte ich die bekannte Proportion $z : u = u : 2r - z$ zu Grunde, woraus der Radius der Kugel $r = \frac{u^2 + z^2}{2z}$ folgte.

Ich nahm nun ferner an, daß sich die Depressionen p und p^1 innerhalb der hier stattfindenden Grenzen, nicht bloß umgekehrt wie die Durchmesser der Röhren, wie damals allgemein angenommen wurde, sondern auch umgekehrt wie diese Radien der *Kugelflächen* verhalten, und erhielt daher folgende zweite Proportion

$$p : p^1 = r^1 : r$$

daher

$$pr = p^1 r^1.$$

Das Product der Depression und des betreffenden Radius der Wölbung, ist hiernach eine Constante, die aus Erfahrung bestimmt werden muß.

Hätte man schon früher die Höhe der Wölbung bei den Depressionsbestimmungen des Quecksilbers beobachtet, so würde die Constante aus letzteren leicht gefunden werden können; da dies aber nicht der Fall war, so mußte diese Lücke auf andere Weise ausgefüllt werden.

Zu dem Ende wurden folgende Beobachtungen an verschiedenen nicht ausgekochten Röhren angestellt.

Halbmesser der Röhre.	Höhe der Wölbung.	Quotient.
1,9 ^{mm}	0,8 ^{mm}	0,42
2,2	0,9	0,41
2,6	1,1	0,42
3,7	1,4	0,38
6,25	2,0	0,32.

Bestimmen wir hienach durch Interpolation die Höhe der Wölbung für die verschiedenen von Cavendish angewendeten Röhren, so können wir daraus den Halbmesser der Wölbung des Quecksilbers in denselben berechnen, und mit Hilfe derselben und der beobachteten Depression die Constante $= rp$ bestimmen:

Halbmesser der Röhre	Höhe der Wölbung	Halbmesser d. Wölbung (r)	Depression d. Quecksilbers (p)	Constante (rp)
1 ^{mm}	0,41 ^{mm}	1,42 ^{mm}	4,47	6,35
2	0,82	2,85	2,19	6,24
3	1,23	4,27	1,38	5,89
4	1,47	6,18	0,82	5,07
5	1,71	8,16	0,41	3,35

Man sieht hieraus, daß das angewandte Verfahren nur für Röhren unter 6 Millimeter Durchmesser zulässig ist. Um aber auch dieses Resultat durch einige Versuche zu prüfen, ließ ich mir vom Mechanikus Loos in Büdingen mehrere kleine Apparate verfertigen, die folgende Einrichtung hatten.

Es wurden je zwei Glasröhren von verschiedenem Durchmesser unten communicirend mit einander verbunden, wovon die weitere an der Seite eine auf das Glas geätzte Theilung von $\frac{1}{2}$ Millimetern hatte; beide Röhren befanden

sich so nahe neben einander, daß sich die auf der einen Röhre befindliche Theilung auf der anderen abspiegelte, so daß die Höhe der Wölbungen, und der Unterschied zwischen den Höhen der beiden Quecksilbersäulen mit einer und derselben Theilung gemessen werden konnte. Nimmt man nun an, daß sich die Depressionen umgekehrt wie die Radien der Wölbungen verhalten, so hat man folgende Proportion

$$p - p' : p' = r' - r : r'$$

hieraus folgt die Depression $p' = \frac{p - p'}{r' - r} r'$, wo $p - p'$ die Höhendifferenz der beiden Quecksilbersäulen bedeutet.

An dem noch vorhandenen Apparate ist die halbe Röhrenweite der weiten Röhre $u' = 2,6^{\text{mm}}$ und die der engen Röhre $u = 1,9^{\text{mm}}$. Die Höhe der Wölbung in der weiten Röhre $z' = 1,1^{\text{mm}}$ und in der engen Röhre $z = 0,8^{\text{mm}}$, und endlich $p - p' = 0,6$.

Hieraus folgt für die weite Röhre $r' = 3,62$ und für die enge Röhre $r = 2,66$.

Mit diesen Angaben erhält man

- 1) die Depression in der weiten Röhre nach obiger Formel $p' = 1,66$,
- 2) die Depression in der engen Röhre $p = 2,26$,
- 3) die Constante $pr = p' r' = 6,01 = A$.

Diese Constante stimmt sehr nahe mit dem obigen, aus den Beobachtungen von Cavendish erhaltenen mittleren Resultat überein; soviel ich mich erinnere, habe ich jedoch früher $A = 6,25$ bei meinen Rechnungen zu Grunde gelegt. Hiernach erhält man die Depression des Quecksilbers für jede andere Glasröhre, deren Durchmesser nicht mehr als 6 Millimeter beträgt, durch die Formel:

$$p = \frac{6,25}{r} = \frac{12,5 z}{u^2 + z^2}.$$

Nach dieser Formel verhält sich die Depression des Quecksilbers in Glasröhren von gleichem Durchmesser nahe *direct* wie die Höhe der Wölbung; wenn daher für *unausgekochte* Röhren die Wölbung und die Depression bekannt

ist, so kann daraus für jede andere Höhe der Wölbung, in ausgekochten Röhren von gleichem Durchmesser, die Depression gefunden werden.

Zur Erläuterung des Gebrauchs dieser Formel führe ich ein Beispiel an, welches in gewisser Beziehung von besonderem Interesse ist. Im Jahr 1809 erhielt ich nämlich den Auftrag, den großen geodätischen Operationen beizuwohnen, welche am Oberrhein und in den Vogesen unter der Leitung der Obersten Henry und Tranchot von Officieren des *corps impérial des ingénieurs géographes* ausgeführt wurden. Ich führte natürlich mein Lieblings-Instrument, ein vortreffliches Heberbarometer von Loos in Büdingen, überall mit mir und beobachtete dasselbe auf allen Stationspunkten, um die Resultate dieser Beobachtungen mit den trigonometrischen Höhenbestimmungen durch den Borda'schen Kreis zu vergleichen. Capitain Delcros mit dem ich gemeinschaftlich arbeitete, war ein höchst wissenschaftlich gebildeter Officier; ich theilte ihm natürlich meine Ansichten über die geodätischen Beobachtungen und Rechnungen, sowie über die Depression im Barometer mit, welche sämmtlich so ziemlich mit den in Frankreich damals geltenden Ideen im Widerspruch standen und unter uns zu den lebhaftesten Debatten Veranlassung gaben, von welchen Delcros in der *Bibliothèque universelle* (Tome VIII, p. 8) selbst spricht.

Am 11. August 1809 reisten wir, Capitain Delcros und ich, nach Straßburg, um mein Heberbarometer mit dem Gefäßbarometer des Hrn. Professors Herrenschneider zu vergleichen, welcher es übernommen hatte, die correspondirenden Beobachtungen zu liefern. Das Mittel aus mehreren Lesungen gab folgendes Resultat:

Am 11. Aug. 1809. Morgens 10 Uhr. Thermometer R.	= 18°.
Barometer des Hrn. Prof. Herrenschneider	= 27" 8,60"
das meinige	= 27 8,82
Unterschied	= 0,22".

Das Barometer des Hrn. Prof. Herrenschneider war von Ciarci gut ausgekocht, und hatte eine sehr flache

Wölbung, so dafs man die Depressionen im oberen Schenkel und dem unteren ziemlich weiten Gefäfs als gleich ansehen konnte, weswegen eine Correction hier nicht nöthig war. Dagegen war die gleichzeitig beobachtete Höhe der Wölbung im oberen Schenkel meines Barometers 0,7 Millimeter und im unteren Schenkel = 1,0 Millimeter, und der Halbmesser der beiden sorgfältig calibrirten Schenkel betrug 2,2 Millimeter. Hieraus erhält man folgende Depressionen:

1. Oberer Schenkel.	Unterer Schenkel.	
$u^2 = 4,84$	$u^2 = 4,84$	$A = 6,25$
$z^2 = 0,49$	$z^2 = 1,00$	$I = 1,64^{mm}$
$u^2 + z^2 = 5,33$	$u^2 + z^2 = 5,84$	$II = 2,14$
$2Az = 8,75$	$2Az = 12,50$	$I - II = 0,50$
Depression I. = $\frac{2Az}{u^2 + z^2} = \frac{8,75}{5,33} = 1,64.$		
II. = $\frac{2Az}{u^2 + z^2} = \frac{12,50}{5,84} = 2,14.$		

Diese $\frac{50}{100}$ Millimeter geben $\frac{22}{100}$ Par. Linien, welches vollkommen mit obigem Unterschied beider Barometer übereinstimmt und beweist, dafs wenn wir auch unsere Barometer nicht unmittelbar mit einander verglichen hätten, wir doch durch die Anbringung der Depression an meinem Barometer übereinstimmende Resultate erhalten haben würden. Der berichtigte Stand meines Barometers ist nämlich hiernach $27'' 8,82'' - 0,22'' = 27'' 8,60''$. Diese schöne Uebereinstimmung machte unseren Discussionen über diesen Gegenstand ein Ende, und Capitain Delcros war der erste, welcher sich gegen die frühere Annahme, dafs sich bei Heberbarometern die Depression im oberen und unteren Schenkel aufhebe, öffentlich aussprach. (*Bibliothèque universelle de Genève, Tome VIII, p. 9.*)

(Schluß folgt.)

VIII. Merkwürdige Erscheinung bei einem Sturm auf Helgoland; beobachtet von Dr. Ernst Hallier,

Privatdocent der Botanik zu Jena.

So Glänzendes für die Erforschung der Luftströmungen im Großen bisher auch geleistet wurde, so schwierig ist sicherlich die Verfolgung derselben im Kleinen und Einzelnen; denn, wenn bei den Strömungen des Wassers die Flüssigkeit selbst oder darin schwimmende Körper die Richtung andeuten, so giebt es dagegen in der Luft nur in einzelnen Fällen derartige Kriterien, wie z. B. die Richtung umgeworfener Bäume, die Figuren, welche leichte Körper, Staub u. s. w. beschreiben. Um so eher wird jeder Beitrag zur Vergrößerung des Materials auf diesem kleinen Gebiet willkommen seyn.

Auf Helgoland geht unter den Insulanern die eigenthümliche Sage, man könne bei heftigstem Wind und Regen bisweilen am Rand des Felsens spazieren gehen, ohne naß zu werden. Trotz der Betheuerungen der Wahrhaftigkeit, womit sonst glaubwürdige Leute diese Behauptung unterstützten, kam sie mir doch anfangs höchst lächerlich vor, bis ich mich während des heftigsten Sturms am 23. August v. J. von der Wahrscheinlichkeit durch den Augenschein überzeugte.

Die Insel Helgoland ist ein, in seiner größten Längenausdehnung nach Nordwesten gerichtetes, dreieckiges, nach Osten etwas geneigtes Felsplateau, an der senkrechten Südwestkante durchschnittlich 150 bis 190 Fuß über das Meer sich erhebend, welches, namentlich zur Fluthzeit, den Fuß der schroffen Felswand bespült. Am 23. August erhob sich ein gewaltiger Sturm aus Südwesten, so heftig, daß er kleine Steine von der lockeren Felswand losriß und auf das Plateau führte. Es war an jenem Tage unmöglich, einen Spaziergang über die Insel zu unternehmen, ohne wiederholt zu Boden geworfen zu werden, und nur, dicht an der

Felskante entlang gehend, gelang es mir, die Nordspitze zu erreichen: hier nämlich war fast völlige Windstille und man war an vielen Stellen in der merkwürdigen Lage, ringsum das furchtbare Gebrause des Sturmes zu vernehmen, ohne selbst davon berührt zu werden.

Die Erklärung der anfangs so überraschenden Erscheinung ist höchst einfach. Der Sturm brach sich mit Gewalt an der senkrechten Felswand, mußte daher aufwärts steigen und in einer grossen Curve hoch über uns hinweg gehen.

Die Curvenströmung reißt natürlicherweise die Regentropfen mit sich fort, ebenso kleine Steine, welche ich vom Felsrand hinabschleuderte und die zu meiner Befriedigung in senkrechter Richtung wieder heraufstiegen und in einem grossen Bogen auf die Mitte der Insel geführt wurden.

IX. Ueber die Opacität der gelben Natronflamme für Licht von ihrer eigenen Farbe; von William Crookes.

(Phil. Mag. Ser. IV, Vol. XXI, p. 55.)

In ihren merkwürdigen Untersuchungen über die Farben, welche gewisse Substanzen den Flammen ertheilen, in denen sie erhitzt werden ¹⁾, beschreiben Kirchhoff und Bunsen gewisse Versuche, durch welche sie beweisen, daß die hellen Linien, welche im Spectrum einer Weingeist- oder Gasflamme entstehen, wenn man Salze von Alkalien oder alkalischen Erden sich darin verflüchtigen läßt, umgekehrt werden, (d. h. sich in dunkle Linien verwandeln), sobald eine Lichtquelle, die hinreichend intensiv ist und ein continuirliches Licht giebt, hinter der gefärbten Flamme aufgestellt wird.

1) Phil. Mag. Sér. IV, Vol. XX, p. 89. (d. Ann. Bd. CX, S. 161.)

Bei einigen Untersuchungen über die Spectra künstlicher Flammen, welche ich gleichzeitig mit den HH. Kirchhoff und Bunsen unternahm, gerieth ich auf ein Paar Versuche, welche, indem sie die meisten der von ihnen erwähnten Thatsachen vollkommen bestätigen, Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen, weil sie leicht anzustellen und geeignet sind, mehreren Personen auf einmal und ohne Hülfe irgend eines optischen Apparats die Phänomene in auffallender Weise zu zeigen. Zuvörderst ist die Atmosphäre des Zimmers oder vielmehr des Theils von demselben, worin der Versuch gemacht wird, mit Natronrauch zu imprägniren, indem man ein erbsengroßes Stück Natrium auf feuchtes Fließpapier glühen läßt. Jede Flamme, sey sie von Gas, Weingeist, Talg u. s. w., die nun irgendwo in jenem Theile des Zimmers brennt, wird nun in entschiedener Weise die bekannte gelbe Natronfärbung zeigen; und wenn man nun aus einem gewöhnlichen Drahtgitter-Luft-Brenner (*wiregauze-air-burner*) das Gas vollauf ausströmen läßt, giebt es eine gleichmäßig helle gelbe Flamme von 1 Fuß Höhe und 3 Zoll Durchmesser.

Wenn nun eine kleinere Flamme vor dieser größeren vorübergeführt wird, so zeigt sich eine sonderbare Erscheinung. Diejenigen Theile derselben, welche gewöhnlich als hell gesehen werden, erleiden keine Veränderung, ausser der geringen Intensitäts-Schwächung, welche wegen ihres Standes vor einer breiten, aber nicht sehr hellen Lichtquelle vorausgesehen werden könnte; allein jenseits derselben erscheint ein scharf abgeschnittener und intensiv schwarzer schmaler Rand, der die sichtbare Flamme umgiebt und den sonderbaren Anblick gewährt, wie wenn die letztere von einem opaken Rahmen eingefasst wäre. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß dieser schwarze Rand nicht, wie ich anfangs vermuthete, in jenem äußeren Kegel liegt, in welchem die gelbe Natronflamme am deutlichsten gesehen wird, sondern in dem dunklen Raum unmittelbar ausseits des hellen Theils der Flamme, zum Beweise des Daseyns eines andern unsichtbaren Dampfkegels. Die Flamme einer Talg-

kerze zeigte diese Erscheinung besser als die einer Wachs- oder Wallrathkerze, wahrscheinlich wegen ihrer geringeren Helligkeit. Eine kleine Weingeist- oder Gasflamme entspricht dem Zweck auch sehr gut, doch glaube ich, zeigt eine Talgkerze die Erscheinung am auffallendsten.

Die Thatsache, daß der Kegel der gelben Natronflamme durchsichtig ist, der äußere nicht leuchtende Raum aber vollkommen opak für dieselbe, hinter ihm befindliche Lichtart, scheint beachtenswerth zu seyn. Sie scheint zu zeigen, daß die gelbe Flamme, welche durch die Gegenwart glühender starrer Theilchen einer Natriumverbindung verursacht wird, keine merkliche Absorptionswirkung auf Licht von ihrer eigenen Farbe ausübt, daß aber, um diese Art von Opacität hervorzurufen, die Natriumverbindung nothwendig im Dampfzustand vorhanden seyn muß. Ueberdies scheint sie zu beweisen, daß dieser Dampf nicht nothwendig im metallischen Zustand zu seyn braucht; denn es läßt sich schwerlich voraussetzen, daß ein so höchst verbrennlicher Dampf wie der vom Natriummetall in jenem Theil der Flamme zugegen seyn könnte, welcher die große Opacität besitzt. Daß Sodasalze in der Temperatur einer Flamme leicht flüchtig sind, ist von Bunsen genügend erwiesen¹⁾. Daß die Opacität sich nur in demjenigen Theil der äußeren Dampfthülle zeigt, welcher am Rande der Flamme liegt, und nicht in ihrer ganzen Ausdehnung, ist darin begründet, daß ihre Dicke unzureichend ist, auf Strahlen, die winkelmäßig hindurchgehen, eine merkliche Absorption auszuüben. Eine wahrnehmbare Wirkung findet nur statt, wenn sie als Tangente zum Rande der Flamme hindurchgehen und somit eine bedeutende Strecke des absorbirenden Mediums durchdringen.

1) *Phil. Mag. Ser. IV, Vol. XVIII, p. 513.*

X. Ueber die Berechnung des Brechungsquotienten, welcher einem gegebenen Gemische zweier Flüssigkeiten entspricht; von M. Hoek.

Schon seit längerer Zeit findet sich in allen Handbüchern der Optik das Gesetz, daß der Brechungsquotient der gasartigen Gemische aus den Brechungsquotienten der beiden zusammengebrachten Gase sich berechnen lasse. Beschäftigt mit einer theoretisch optischen Untersuchung über die astronomische Aberration des Lichtes, fand ich Veranlassung zu prüfen, in wie weit dasselbe Gesetz für Flüssigkeiten gelte, und ich habe gefunden, daß es auch da, so weit sich bis jetzt beurtheilen läßt, in aller Strenge gültig ist.

Wenige Worte werden genügen, um anzudeuten, wie die Rechnung geführt werden muß. Ich werde, der Einfachheit wegen, diese Auseinandersetzung sogleich an die Deville'schen Beobachtungen anschließen, deren Resultate ich dem *Lehrbuch der höheren Optik* von Dr. Aug. Beer (S. 429) entnehme.

Deville findet für Alkohol und Wasser bei 16° C.:

	wicht	Dichte	Index
gemischt im Verhältnisse von 1,0 : 0,0	0,0	0,796	1,3633
" " " " 0,5 : 0,5	0,5	0,9275	1,3621
" " " " 0,0 : 1,0	1,0	1,0000	1,3339

und die zweite Zahl der letzten Spalte soll hier theoretisch berechnet werden.

Nach der Fresnel'schen Hypothese ist die Dichtigkeit des in einem Medium vorhandenen Aethers gleich n^2 , und der Theil, der im Medium fest gebunden ist, gleich $n^2 - 1$, wenn n der Brechungsquotient ist, und die Dichtigkeit im Raume gleich 1 gesetzt wird. Für Alkohol bei 16° ist die Dichtigkeit des festgebundenen Aethers also = 0,8586; für Wasser bei 16° also = 0,7792.

Die zusammengebrachten Volumina waren 0,6282 Vol. Alkol + 0,5000 Vol. Wasser = 1,1282 Vol. Vor der Con-

traction war die Dichte des Gemisches also 0,8864; bei der Beobachtung 0,9275; und die 1,1282 Volumina sind damit in Folge der Contraction auf 1,0782 Volumina reducirt.

Der in dem Gemische anwesende Aether ist deshalb:

Aether im Raume 1,0782 = 1,0782

festgebunden im Wasser (0,5) (0,7792) . = 0,3896

festgebunden im Alkohol (0,6282) (0,8586) = 0,5394

Zusammen in 1,0782 Volumina 2,0072

oder in 1 Volumen 1,8616.

Die Gleichung $n^2 = 1,8616$ giebt schliesslich für den Brechungsquotient des Gemisches $n = 1,3644$, nur 0,0023 verschieden von der Deville'schen Zahl.

Auf die ganze Beobachtungsreihe angewandt, giebt die Rechnung folgende Resultate:

Gemische.	Dichte.	Beob. n.	Berechn. n.	Unterschied.
1,0 Alk. + 0,0 VV.	0,796	1,3633	1,3633	0,0000
0,9 " + 0,1 "	0,829	1,3653	1,3673	- 0,0020
0,8 " + 0,2 "	0,856	1,3662	1,3682	- 0,0020
0,7 " + 0,3 "	0,880	1,3651	1,3676	- 0,0025
0,6 " + 0,4 "	0,902	1,3633	1,3656	- 0,0023
0,5 " + 0,5 "	0,9275	1,3621	1,3644	- 0,0023
0,4 " + 0,6 "	0,944 ¹⁾	1,3592	1,3591	+ 0,0001
0,3 " + 0,7 "	0,960	1,3544	1,3543	+ 0,0001
0,2 " + 0,8 "	0,972	1,3471	1,3474	- 0,0003
0,1 " + 0,9 "	0,984	1,3407	1,3402	+ 0,0005
0,0 " + 1,0 "	1,000	1,3339	1,3339	0,0000

Wie man sogleich sieht, ist ein gewisser systematischer Gang in den Zahlen der letzten Spalte nicht zu verkennen; und damit stellt sich die Frage, wo man die Ursache zu suchen habe. Ich glaube, diese liegt in den weniger genau bestimmten Dichten; denn sowie man der Rechnung genauere Zahlen zu Grunde legt, schwindet der systematische Gang, und die übrig bleibende Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung bekommen abwechselnde Zeichen.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer neuen Rechnung, worin die Zahlen der zweiten Columnne die genau

1) Die Dichte ist von Deville nicht angegeben; die angenommene Zahl wurde durch Interpolation gefunden.

übereinstimmenden Beobachtungen von Gilpin, Meißner, Gay-Lussac, Lowitz, Fownes, und Raumbauer und van Moorsel entnommen sind.

Gemische.	Dichte.	Beob. n.	Berechn. n.	Unterschied.
1,0 Alk. + 0,0 VV.	0,7942	1,3633	1,3633	0,0000
0,9 " + 0,1 "	0,8226	1,3653	1,3655	- 0,0002
0,8 " + 0,2 "	0,8485	1,3662	1,3662	0,0000
0,7 " + 0,3 "	0,8722	1,3651	1,3653	- 0,0002
0,6 " + 0,4 "	0,8956	1,3633	1,3639	- 0,0006
0,5 " + 0,5 "	0,9181	1,3621	1,3616	+ 0,0005
0,4 " + 0,6 "	0,9390	1,3592	1,3584	+ 0,0008
0,3 " + 0,7 "	0,9573	1,3544	1,3538	+ 0,0006
0,2 " + 0,8 "	0,9713	1,3471	1,3474	- 0,0003
0,1 " + 0,9 "	0,9839	1,3407	1,3402	+ 0,0005
0,0 " + 1,0 "	1,0000	1,3339	1,3339	0,0000

Die jetzt noch übrig bleibenden Unterschiede werden wohl am meisten den Beobachtungen, vielleicht einem kleinen Theile nach auch der Rechnung zur Last fallen.

Gleiches Resultat giebt eine andere Beobachtungsreihe von Deville, an Gemischen von Holzgeist und Wasser bei 9° C. angestellt, und deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle mit der theoretischen Rechnung verglichen sind.

Gemische.	Dichte.	Beob. n.	Berechn. n.	Unterschied.
1,0 H. + 0,0 VV.	0,807	1,3358	1,3358	0,0000
0,9 " + 0,1 "	0,8371	1,3405	1,3407	- 0,0002
0,8 " + 0,2 "	0,8619	1,3429	1,3433	- 0,0004
0,7 " + 0,3 "	0,8873	1,3452	1,3457	- 0,0005
0,6 " + 0,4 "	0,9072	1,3462	1,3461	+ 0,0001
0,5 " + 0,5 "	0,9232	1,3462	1,3449	+ 0,0013
0,4 " + 0,6 "	0,9429	1,3452	1,3445	+ 0,0007
0,3 " + 0,7 "	0,9576	1,3428	1,3423	+ 0,0005
0,2 " + 0,8 "	0,9709	1,3394	1,3396	- 0,0002
0,1 " + 0,9 "	0,9851 ¹⁾	1,3380	1,3367	+ 0,0013
0,0 " + 1,0 "	1,0000	1,334	1,3340	0,0000

1) Wahrscheinlich muß die Dichte 0,9851, statt der von Deville gegebenen Zahl 0,9751, gelesen werden, wie schon aus der bloßen Ansicht der Zahlen hervorgeht. Die Anwendung der ursprünglichen Zahl in der Rechnung giebt $n=1,3338$, um 0,0042 verschieden von der beobachteten.

Aus dem Angeführten geht also hervor, daß die Brechungsquotienten der flüssigen Gemische theoretisch mit großer Annäherung berechnet werden können, und daß die einzige Annahme, welche der ganzen Rechnung zu Grunde liegt, nämlich:

»Die Dichtigkeit des in einem Medium festgebundenen Aethers ist $n^2 - 1$, wenn die Dichtigkeit des Aethers im Raume 1 ist

sehr nahe richtig seyn muß.

Mein Aufsatz über die Aberration des Lichtes, welcher bald erscheinen wird, enthält noch mehrere Belege dieser hypothetischen Annahme. Namentlich glaube ich darin nachgewiesen zu haben, daß der theoretische Ausdruck für die Geschwindigkeit, womit die Lichtwellen von einem sich bewegendem Medium mitgerissen werden, ebenso sehr nahe richtig seyn muß. Dieser Ausdruck, der bekanntlich $\varepsilon \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ ist für eine Geschwindigkeit ε des bewegten Mediums, stützt sich auf dem oben gegebenen $(n^2 - 1)$. Man wird sich erinnern daß auch die von Fizeau mit dem *double tube d'Arago* angestellten Beobachtungen von Interferenz-Erscheinungen zur Befestigung des hypothetischen Ausdrucks $\varepsilon \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ geleitet haben.

Schließlich muß ich bemerken, daß eine sehr genaue Bestimmung der Dichten, Mischungsverhältnisse und Brechungsquotienten verschiedener Gemische zweier Flüssigkeiten erlauben wird, den in diesen wenigen Seiten besprochenen Gegenstand weiter zu verfolgen. Eine Reihe solcher Bestimmungen hoffe ich hier in Kurzem anfangen zu sehen.

Utrecht, Sternwarte Zonnenborg d. 31. Januar 1861.

XI. *Ueber die Verbreitung der Wärme in den Gasen.*

Ueber diesen Gegenstand las Hr. Magnus am 7ten dieses in der hiesigen Academie den zweiten Theil einer Abhandlung, deren erster bereits am 30. Juli v. J. vorgetragen wurde. Die Haupt-Ergebnisse der ganzen Untersuchung sind folgende.

1. Die Temperatur, welche ein Thermometer in einem von oben erwärmten Raume schliesslich annimmt, ist verschieden, wenn dieser Raum mit verschiedenen Gasen erfüllt ist.

2. Im Wasserstoff ist diese Temperatur höher als in allen übrigen Gasen.

3. In diesem Gase ist diese Temperatur auch höher als im leeren Raume, und je dichter das Gas angewendet wird, um so höher ist sie.

4. Das Wasserstoffgas leitet daher die Wärme ähnlich wie die Metalle.

5. In allen übrigen Gasen ist die Temperatur, welche das Thermometer schliesslich annimmt, niedriger als im leeren Raum und je dichter sie angewendet werden, um so niedriger fällt dieselbe aus.

6. Hieraus darf man indess nicht schliessen, dass die Gase die Wärme nicht leiten, sondern nur dass sie dies in so geringem Maasse thun, dass die Wirkung der Leitung durch das Hinderniss aufgehoben wird, das sie dem Durchgange der Wärme entgegen setzen.

7. Das auffallende Leitungsvermögen des Wasserstoffs zeigt sich nicht nur wenn dasselbe frei beweglich ist, sondern auch wenn es zwischen Eiderdaunen oder einer anderen losen, seine Bewegung hemmenden Substanz enthalten ist.

8. Alle Gase, auch das Wasserstoffgas, bieten ein Hinderniss für den Durchgang der Wärmestrahlen, und je mehr sie verdichtet sind, um so gröfser ist dies Hinderniss.

9. Unter allen Gasen läßt die atmosphärische Luft und ihre Bestandtheile die Wärme am vollständigsten durch.

10. Der Durchgang der Wärme ist verschieden je nach der Quelle, von welches dieselbe kommt. Die von kochendem Wasser ausgehenden Strahlen zeigen die größten Verschiedenheiten beim Durchgange durch verschiedene Gase.

11. Unter allen farblosen Gasen läßt das Ammoniakgas am wenigsten Wärme durch, nächst diesem das ölbildende Gas.

12. Durch Anwendung einer Röhre kann man die Wirkung der Wärmestrahlen wie die der Lichtstrahlen verstärken.

13. Die Beschaffenheit der Wand verändert das Verhältniß in welchem die Wärmestrahlen durch die in der Röhre enthaltenen Strahlen hindurchgehen.

14. Diese Beschaffenheit der Wand verändert auch das Verhältniß, in welchem die Strahlen durch die verschiedenen Gase hindurchgehen.

15. Es geht hieraus hervor, daß die von verschiedenen Oberflächen reflectirten Strahlen von den Gasen mit verschiedener Leichtigkeit hindurchgelassen werden.

16. Das Wasserstoffgas läßt die Strahlen von den verschiedenen Wärmequellen stets weniger leicht als die atmosphärische Luft hindurch.

17. Die starke Erwärmung, welche ein in Wasserstoff befindliches Thermometer bei der Erwärmung von oben erfährt, beruht daher nicht auf einer größeren Fähigkeit dieses Gases die Wärme durchzulassen, sondern nur auf einem größeren Leitungsvermögen.

18. Das große Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs bietet einen neuen Beleg für das analoge Verhalten dieses Körpers mit den Metallen.

19. Auch die Elektrizität leitet der Wasserstoff besser als die übrigen Gase.